

# Green Chemical Eco-Industry System for Producing a Series of Fine Chemical Products with CO<sub>2</sub> Insteaded of Phosgene

Tian Hengshui, Li Feng, Lu Wenlong, He Guofeng, Ding Tongmei, Zhao Hemeng, Wang Xutao, Wei Yongmei, Zhang Wuping, Zhu Yunfeng, and Wang Heling

Department of Chemical Engineering Ecust, Shanghai 200237, P.R. China, hstian@ecust.edu.cn

**Abstract:** In this paper, it is studied that how to synthesize dimethyl carbonate (DMC) with carbon dioxide as material and diols as co-productions, as well as how to product epoxy alkanes from olefins. And it is worth mentioning that DMC is a kind of environment-friendly chemical materials.

Besides, DMC, instead of toxic phosgene, is used to develop a series of new clean technologies in this article, such as the production process of ethyl(propyl/butyl/pentyl/hexyl/octyl)-methyl/ diethyl/dipropyl/dibutyl/dipentyl/dihexyl/dioctyl carbonates, furazolidone, hydrazine carbonate, methyl phenylamine/ benzylamine carbamates, dimethyl p-phenylenediamine dicarbamate, methyl m-hydroxyl-amine/m-toluidine carbamates, dimethyl 4,4'-diphenyl methane/dimethyl 1,6-hexanediamine dicarbamates, alkylamine methyl carbamate, methyl hydrazine, sulfometuron, metsulfuron-methyl, chlorimuron-ethyl etc. This new production technology which made use of carbon dioxide indirectly and replaced the toxic phosgene can promote optimization of chemical industry structure and shape a Green High-tech Fine Chemical Industry Eco-system for producing a series of fine chemical products with carbon dioxide.

All the researches discussed above are significant. By the investigations, not only the industrial structure is optimized, but energy conservation also is promoted.

**Keywords:** Dimethyl carbonate; carbonylation reaction; clean process; replacing phosgene; green chemical eco-industry system

## 发展二氧化碳的绿色高新精细化工产业链 建设低碳生态产业园

田恒水 李峰 陆文龙 何国锋 丁同梅 赵贺猛 王旭涛 魏永梅 张武平 朱云峰 王贺玲

华东理工大学化工学院, 上海, 中国, 200237

**摘要:** 本文开发了从烯烃生产环氧烷烃, 二氧化碳合成碳酸二甲酯联产二元醇, 以绿色化学原料碳酸二甲酯代替剧毒的光气, 开发了碳酸甲乙(丙、丁、戊、己、辛酯)、二乙(丙、丁、戊、己、辛)酯、二苯酯、呋喃唑酮、碳酰肼、苯胺基甲酸甲酯、苄胺基甲酸甲酯、对苯二胺二甲酸甲酯、间羟苯胺基甲酸甲酯、间甲苯胺基甲酸甲酯、二胺基甲酸甲酯二苯甲烷、己二胺二甲酸甲酯、烷基胺甲酸甲酯、胍基甲酸甲酯、噻黄隆、甲黄隆、氯黄隆、异氰酸酯、聚氨酯、聚碳酸酯等一系列绿色清洁生产新工艺, 间接实现了二氧化碳替代剧毒的光气, 形成了具有中国特色的二氧化碳的绿色高新精细化工产业链, 可建设成为低碳生态产业园。

**关键词:** 二氧化碳; 碳酸二甲酯; 清洁生产; 绿色化工产业链; 低碳生态产业园

### 1 引言

随着社会经济的发展和人民生活水平的提高, 对能源的需求量不断增长, 据 2000 年联合国环境署报告, “在过去的 20 年里, 全世界能源消费增长了 50%;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376024); 国家 863 计划资助项目(2006AA030204)

到 2050 年, 全球能源消费还将增长 50%到 100%, 化石能源资源以及环境容量的有限性成为世界经济发展的瓶颈。随之而来的是石油资源的逐渐匮乏、石油价格不断攀升, 有害物质的三废排放污染加剧, 全球气候变暖, 人类赖以生存的地球已经变得千疮百孔, 我们居住的环境日趋恶化, 节能减排构建新时代的人与

自然的和谐生态，急需要求广大的科技工作者为发烧的地球开出一贴清凉的药方。

因此，大力发展二氧化碳的绿色化利用技术，发展绿色高新精细化工产业链，提高产品的附加值，降低能源消耗率，从源头上根除或大幅度减少三废污染势在必行，由此，可以促进产业结构调整转型、优化升级，实现废弃废物二氧化碳的资源化、绿色化利用，推进化工行业节能、减排，走向绿色化、低碳化。

## 2 烯烷制环氧烷烃为二氧化碳的绿色化利用提供原料保障

环氧烷烃环氧乙烷(EO)是乙烯工业衍生物中仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的重要有机化工产品。环氧乙烷用于生产其它多元醇，例如二乙二醇、三乙二醇和多乙二醇，还用于生产洗涤剂乙氧基化合物、乙醇醚、乙二醇醚、熏蒸剂和药物的消毒剂等。是增稠剂、乳化剂、粘结剂、纸张上浆剂、饲料添加剂、纺织纤维处理剂、溶纤剂、防火增塑剂、消毒剂、熏蒸剂、防腐剂、防冻剂、火箭和喷气燃料、表面活性剂、增韧剂、香料、农药和医药中间体的重要原料及溶剂。

我国的绝大部分乙烯是生产聚乙烯，小乙烯装置大部分经营时间处于亏损的边缘，而环氧乙烷近 20 年处于供不应求的状态，其利润是小聚乙烯的 5 至 10 倍，进一步深加工成精细化工产品利润率更高。

## 3 二氧化碳与甲醇生产碳酸二甲酯联产二元醇

碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, 以下简称 DMC)是一种用途非常广泛的绿色化学品，重要的有机合成中间体，含有羰基甲氧基、甲氧基、羰基、甲基，能与多种醇、酚、胺及氨基醇等反应，从 DMC 出发可合成聚碳酸酯、异氰酸酯、氨基甲酸酯、丙二酸酯、丙二尿烷等许多化工产品。因此，它在制取高性能树脂、溶剂、染料中间体、药物、增香剂，食品防腐剂、润滑油添加剂，汽油添加剂等领域的应用越来越广泛。因而，DMC 已被称为当今有机合成的“新基石”。

DMC 是一种很好的甲基化剂和羰基化剂。众所周知，硫酸二甲酯是目前使用很广的甲基化剂，但它极毒！又是致癌物质；光气是一种使用广泛的羰基化剂，但它是剧毒物质。因而用低毒或无毒物质取代它们已是迫切需要解决的问题。DMC 无毒，无污染，是一种新的环保调和型绿色化学品，是一种理想的替代物质。

在国外已成为一种新的低污染泛用基础绿色化学原料，对于环境保护具有重大意义。

二元醇是重要的有机化工原料，如乙二醇可广泛用于制备表面活性剂、乳化剂、破乳剂、润滑剂、防腐剂、脱水剂及聚酯、聚醚树脂、不饱和聚酯树脂，还可以作油脂、石蜡、树脂、染料和香料的溶剂以及热载体，防冻剂等，我国乙二醇 2002 年进口量 146 余万吨，2005 年进口 393 万吨，2008 年进口 521 万吨，产能 167 万吨，近年来年均增长 25%以上。20 余年供不应求，市场前景广阔。

用二氧化碳与环氧烷烃合成环状碳酸烷基酯、再与甲醇酯交换法生产 DMC，本工艺特点是利用了国内价廉易得的工业废气二氧化碳和甲醇为原料生产 DMC，环氧烷烃作为载体联产生成二元醇。

为了克服酯交换转化率低的矛盾，开发了多重耦合过程强化新技术，提高了反应的转化率，可以达到 99%以上。具有工艺简单，流程短、设备投资小（是甲醇氧化羰基化法的 1/3~1/5）、见效快、成本低（比羰基化法低~1/3）、过程无三废等特点，是目前国内外最具竞争力的生产工艺。该技术填补了国内空白，达到了国际先进水平；先后获得上海第三届科技博览会金奖、'98 香港世界华人发明博览会银奖、1999 年上海市科技进步三等奖，2001 年中国高校科技进步二等奖，关键技术之一碳酸丙（乙）烯酯清洁生产 2004 年获上海市科技进步二等奖。

将碳酸二甲酯和二元醇联产，其投资比单独生产二元醇还小，节约能耗 90%，生产成本低，具有很强的市场竞争力。这是一条具有中国特色的、资源与能源利用最合理的工艺路线。大力发展绿色化工原料碳酸二甲酯，才能为精细化工中间体的绿色合成提供原料保障。

## 4 碳酸二甲酯（二氧化碳）替代剧毒的光气合成聚碳酸酯

聚碳酸酯(PC)是一种非晶型、热塑性、高抗击的透明塑料，能在 135-145℃温度下连续使用。

年产 10000 吨 DMC 投资及生产成本比较（单位：万元）

	德士古酯交换法	气相羰基化法	液相羰基化法	国内羰基化法	华东理工大学多重耦合酯交换法	
界区内投资	15330	11240	11180	10950	2530	DMC 和二元醇两个产品的投资，小于现在生产二元醇的投资；单独对 DMC
界区外投资	5146	6942	5883	6717	1700	
设备总投资	20476	18182	17063	17667	4230	

生产成本	0.7837	0.6736	0.7077	0.6500	0.2162	(扣除乙二醇) 计是没有投资。
------	--------	--------	--------	--------	--------	-----------------

注：原料成本以十年均价为基准，投资以 2001 年可比价计算。

聚碳酸酯具有优良的电绝缘性、延伸性、尺寸稳定性及耐化学腐蚀性；还具有自熄、易增强、阻燃、无毒、卫生、能着色的性能；此外，它是唯一的具有良好透明性能的工程塑料，其耐冲击性能在工程塑料中也是最好的。近年来，聚碳酸酯需求增长迅速，2001 年世界需求量超过 200 万吨，居五大通用工程塑料首位。这与聚碳酸酯本身固有的性能和新的应用领域的开拓密切相关。聚碳酸酯广泛应用于笔记本电脑、手机、光学媒体、汽车、安全玻璃、灯具等领域。用作光盘的基础材料、用作眼镜的透镜材料、用于照明灯具和器材、用作汽车零部件材料、用作交通工具窗玻璃、用于建筑物玻璃制造。平均年增长率达 13%。

2000 年全球生产能力约为 185 万吨，2001 年为 220 万吨，2002 年 265 万吨，2003 年 275 万吨，2004 年增加到 290 万吨，2005 年达到 325 万吨，年均增长率约为 12% 左右。未来 10 年世界 PC 产业仍将维持 10% 左右的高速增长，预计到 2012 年全球消费总量将超过 500 万吨。

我国经济的持续高速增长推动了聚碳酸酯消费市场迅猛发展，成为全球聚碳酸酯需求增长最快的国家。2000 年我国聚碳酸酯消费量为 10 万吨，2001 年猛涨至 21 万吨，2002 年又增加到 34.3 万吨，2003 年表观消费量达到 44.6 万吨。由于国内年产量不足千吨，几乎全部依赖进口，1999~2003 年我国净进口年均增长率高达 56%，2003 年净进口量为 44.5 万吨，2004 年 1~10 月份，净进口量高达 59.9 万吨，预计未来几年我国聚碳酸酯仍将保持 15%~20% 的高速增长。

目前，国内外工业生产主要为光气法，光气为剧毒化学品，会给环境造成严重污染与危害。每吨产品消耗氯气 368Kg、烧碱 415Kg、一氧化碳 145Kg，产生 7.84 吨废水。碳酸二甲酯与苯酚酯交换法合成碳酸二苯酯生产聚碳酸酯，节约社会资源原材料 928Kg，回收利用二氧化碳废气 224Kg，生产过程无三废，是一条绿色清洁工艺路线，正越来越引起国内外的高度重视。以 07 年进口 105 万吨聚碳酸酯计，新工艺每年节约社会资源原材料 97.65 万吨，减少废水排放 823.2 万吨，回收利用二氧化碳废气 23.52 万吨，社会经济效益显著。国内经过 20 多年，5 个国家攻关计划未开发成功，我们发现了问题的根本所在，经过 1 年多的

小试产品已经与 GE 相当。

## 5 碳酸二甲酯（二氧化碳）绿色合成异氰酸酯、聚氨酯

异氰酸酯是重要的精细化工有机合成的中间体，在农药、染料、涂料、皮革上光剂、粘合剂、人造革、聚氨酯防水材料、罐封材料、软硬泡沫、弹性体以及丙烯酸氨基甲酸酯等高分子材料的合成中有着广泛的应用。异氰酸酯的生产引起了世界各发达国家的广泛重视，其产量逐年增长。其中，聚氨酯等塑料制品的应用程度，已成为衡量一个国家的综合国力和现代化程度的标志之一。聚氨酯及其制品的发展与异氰酸酯原料开发息息相关，所以，我国异氰酸酯聚氨酯工业的研究与开发具有极其重要的战略意义。

传统合成聚氨酯主要是以光气法为主，以胺和光气为原料先合成异氰酸酯，继而异氰酸酯与多元醇反应得到聚氨酯，反应中涉及到的光气以及异氰酸酯都有很强的毒性，尤其是光气。

据我国聚氨酯工业协会预测，2007 年我国异氰酸酯消费量达 110 万 t，其中 MDI 消费量为 78 万 t，TDI 为 40 万吨。“十五”期间异氰酸酯的需求增长 20% 以上，在“十一五”期间，需求将增长 19%。预计到 2010 年我国异氰酸酯需求量达 187 万左右。聚氨酯大中华地区有 1000 余万吨，这是一个十分庞大的市场。

我们开发了两条绿色工艺路线。

1) 碳酸二甲酯代替光气合成氨基甲酸酯、热分解生成异氰酸酯、再合成聚氨酯。

2) 氨基甲酸酯直接聚合成聚氨酯（华东理工大学原始创新），避开了光气和异氰酸酯这两个剧毒的原料环节。

其质均分子量为 49500~105000，拉伸强度：15.96MPa（一般 12~20），拉伸伸长率：723.22%~1000%（一般 600），邵 A 硬度：97~>100（一般 80），拉伸强度和拉伸伸长率已经达到普通软性聚氨酯弹性体水平，而硬度则超过许多（注括号中为光气法数据）。

## 6 碳酸二甲酯（二氧化碳）替代光气的系列医药农药中间体绿色合成工艺

我们通过碳酸二甲酯替代光气绿色合成 3-氨基噁唑烷酮、咪唑啉酮、碳酸酐、碳酸甲乙酯、二乙酯、碳酸二（正、异）丙酯、碳酸二丁酯（正、仲、叔）、

苯胺基甲酸甲酯、苄胺基甲酸甲酯、烷基(R=C2~C6)胺基甲酸甲酯;以碳酸二甲酯代替光气绿色合成黄酰脲类除草剂:磺草灵、嘧黄隆、甲黄隆、异丙隆、苄嘧黄隆、胺苯磺隆、吡嘧黄隆、噻黄隆等,绿色合成氨基甲酸酯类杀虫剂:速灭威、混灭威、异丙威、仲丁威、残杀威、抗芽威、丁硫克百威、乙硫苯威、灭幼脲、除虫脲、氟铃脲、杀铃脲、卡巴多、西维因、呋喃丹等;过程绿色清洁、无污染,合成过程释放出甲醇,再去合成碳酸二甲酯,消耗的是二氧化碳,实现了二氧化碳对光气的取代,变废为宝,消除了光气的污染和安全隐患。

**1) 3-氨基噁唑烷酮、呋喃唑酮等:**3-氨基噁唑烷酮是广谱抗菌药呋喃唑酮的中间体。目前,国内3-氨基噁唑烷酮的合成方法主要采用以下工艺:乙醇胺、尿素路线:将原料乙醇胺、尿素按一定比例混合,升温反应缩合成羟乙基脲,经亚硝化、环合成3-噁唑酮-2,再经亚硝化、铁粉还原成3-氨基噁唑烷酮的盐酸盐溶液(还原液)。缺点:路线冗长、原料利用率较低,产生大量废液(每吨产品产生40余吨废水);其次,生产过程的两次亚硝化产生大量的一氧化氮和二氧化氮废气,直接放空;再次,还原后的废铁粉也难以处理,严重污染环境。设备利用率低。

采用碳酸二甲酯羰基化合成3-氨基噁唑烷酮,即以DMC与 $\beta$ -羟乙基肼直接反应合成3-氨基噁唑烷酮,则反应路线短、条件温和、操作简易,而且整个过程基本无三废、收率也得到了较大幅度的提高。(已工业化)

**2) 碳酰肼:**原生产工艺有(a)联氨与光气反应制得;(b)氯甲酸甲酯同水合肼在盐酸催化下反应制得;(c)异氰脲酸与水合肼反应制取;(d)尿素与过量的联氨反应合成。(a)(b)要使用剧毒的光气作原料,异氰脲酸本身毒性较大,而且都是通过剧毒的起始原料光气所制得,因此这两种方法本身可以说对环境危害较大;而方法(d)同样需使用极具爆炸性,而且来源不易的联氨作为原料。用碳酸二甲酯直接同水合肼反应生产碳酰肼,则十分方便、安全。其单程转化率达95%以上,而选择性几乎100%,并且设备简单,反应条件温和,生产过程无三废,环境友好。(已工业化)

**3) 肼基甲酸甲酯:**老工艺要使用极具爆炸性的联氨和剧毒的光气作原料,或者以氯甲酸甲酯及异氰脲酸为原料,毒性大,对环境危害较大。用DMC同水

合肼反应生产碳酰肼,则十分方便、安全。其转化率达95%以上,而选择性几乎100%,并且设备简单,反应条件温和,过程绿色清洁。(已工业化)

**4) 碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯:**碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯是一种用途广泛的有机化合物,可用作溶剂和有机合成中间体,广泛应用于锂电池中非水溶性电解质的溶剂,能提高电池的放电性能,如:提高电池的能量密度和放电容量,提高安全性能和增长使用寿命等。以往是用光气法生产,新工艺是在催化剂作用下,碳酸二甲酯与乙醇发生酯交换,该合成路线反应条件较温和,反应物无毒性,过程绿色清洁。(已工业化)

**5) 碳酸二(正、异)丙酯的绿色合成:**碳酸二甲酯与丙醇反应生成碳酸二丙酯,老工艺要使用极具爆炸性的联氨和剧毒的光气作原料,或者以氯甲酸甲酯为原料,毒性大,对环境危害较大。用DMC同丙醇反应生产碳酸二丙酯,则十分方便、安全。其转化率达99.9%以上,而选择性可大范围任意调控,并且设备简单,反应条件温和。(已工业化)

同样的方法可以生产碳酸甲丁(戊、己、辛)酯、二丁(戊、己、辛)酯等,过程绿色清洁。

**6) 苯胺基甲酸甲酯的绿色合成:**苯胺与碳酸二甲酯在有机锌、有机锰等催化剂作用下,在100~120℃下反应10~30小时,苯胺的转化率近100%、选择性大于96%;在锌、铜、铅等有机金属化合物等复合催化作用下,选择性可以达到99.5%。

**7) 苄胺基甲酸甲酯的绿色合成:**苄胺与碳酸二甲酯在有机锌、有机锰等催化剂作用下,在100~120℃下反应4~6小时,苄胺的转化率达99.5%以上、选择性大于97%;在锌、铜、铅等有机金属化合物等复合催化作用下,选择性可以达到99.5%。

**8) 烷基胺基甲酸甲酯的绿色合成:**烷基胺(R=C2~C12)与碳酸二甲酯在90~140℃,以铅、锌、锡、锰等金属有机化合物及其氧化物为催化剂合成烷基胺甲酸甲酯,其产率可以达到99.6%。

**9) 对苯二氨二甲酸甲酯的绿色合成:**碳酸二甲酯代替光气与对苯二胺在金属有机化合物及其碳酸盐等复合催化剂作用下,在100~120℃下反应10~30小时,苯胺的转化率99.9%、选择性大于99%。

**10) 间羟苯氨基甲酸甲酯的绿色合成:**碳酸二甲酯代替光气与间羟基苯胺反应,以碱金属醇盐等为催化剂,在70~120℃下反应3小时,间羟苯氨基甲酸甲酯的产率可达90%。间羟苯氨基甲酸甲酯与间甲苯

异氰酸酯反应可以合成除草剂甜菜宁。

**11) 间甲苯氨基甲酸甲酯的绿色合成:** 碳酸二甲酯与间甲苯胺反应生成间甲苯氨基甲酸甲酯, 进一步热解反应可以生成间甲苯异氰酸酯, 再与间羟苯氨基甲酸甲酯反应可以合成除草剂甜菜宁。

**12) 甲苯二异氰酸酯的绿色合成:** 以甲基邻二苯胺与碳酸二甲酯为原料, 可以清洁地合成甲苯二氨基甲酸甲酯。甲基邻二苯胺的转化率可达 99.9%、选择性大于 98%。甲苯二氨基甲酸甲酯热解可以得到用途非常广泛的甲苯二异氰酸酯 (TDI)。

**13) 二氨基甲酸甲酯二苯甲烷的绿色合成:** 二氨基二苯甲烷与碳酸二甲酯反应, 二氨基二苯甲烷的转化率可以达到 99%, 二氨基甲酸甲酯二苯甲烷的选择性达 97% 以上。进一步热解可以得到非常有用的二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)。

**14) 己二氨基二甲酸甲酯的绿色合成:** 己二胺与碳酸二甲酯, 在碱金属醇盐、金属有机化合物等催化作用下、40~70℃ 反应 1~2 小时, 己二氨基二甲酸甲酯的产率可以达到 98%。再在 200~300℃ 热解, 可以得到国内非常紧俏的己二氨基二异氰酸酯 (HDI)。

**15) 异丙隆的绿色合成:** 对异丙基苯胺与碳酸二甲酯反应, 生成对异丙基苯胺甲酸甲酯, 再与二甲胺反应生成 N-4-异丙基苯基-N', N'-二甲基脲, 即异丙隆。

**16) 甲黄隆的绿色合成:** 2-氨基磺酰基苯甲酸甲酯与碳酸二甲酯反应, 再与 2-氨基-4-甲基-6-甲氧基均三嗪反应生成甲黄隆, 即 2-[3-(4-甲氧基-6-甲基-1, 3, 5-三嗪-2-基) 脲基磺酰基] 苯甲酸甲酯。

**17) 苄嘧黄隆的绿色合成:** 2-甲氧基羰基苄磺酰胺与碳酸二甲酯反应生成 2-甲氧基羰基苄磺酰基甲酸甲酯, 再与 2-氨基-4, 6-二甲氧基嘧啶反应生成苄嘧黄隆, 即 2-[[[[ (4, 6-二甲氧基嘧啶-2) 氨基] 羰基] 氨基] 磺酰基] 甲基苯甲酸甲酯苄黄隆, 又称为威农、农得时。

**18) 磺草灵的绿色合成:** 对氨基苯磺酰胺与碳酸二甲酯反应, 合成除草剂磺草灵。(已工业化)

**19) 嘧黄隆的绿色合成:** 2-氨基磺酰基苯甲酸甲酯与碳酸二甲酯反应, 再与 2-氨基-4, 6-二甲氧基嘧啶反应生成 2-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰氨基磺酰基) 苯甲酸甲酯, 即嘧黄隆。

**20) 吡嘧黄隆的绿色合成:** 由甲基肼和氧基乙酸

乙酯、原甲酸三乙酯反应, 生成 1-甲基-5-氨基-4-甲酸乙酯吡唑, 再经二氧化硫磺化、氨化, 得到 1-甲基-4-乙氧羰基-5-磺酰胺基吡唑, 再与碳酸二甲酯反应生成 1-甲基-4-乙氧羰基-5-磺酰胺基甲酸甲酯基吡唑, 最后与 2-氨基-4, 6-二甲氧基嘧啶反应生成 5-[3-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 脲基磺酰基]-1-甲基吡唑-4-羧酸乙酯, 即吡嘧黄隆。

**21) 西维因:** 以往西维因都是采用 2-萘酚同光气或异氰酸酯反应生产制得, 但这两种路线均存在较大危险性。而改用 DMC 与 2-萘酚为原料生产, 过程十分安全。(已工业化)

**22) 仲丁威:** 邻仲丁基苯酚与碳酸二甲酯、甲胺绿色合成仲丁威。

**23) 异丙威:** 邻异丙基苯酚与碳酸二甲酯、甲胺绿色合成异丙威。

**24) 克百威:** 碳酸二甲酯替代光气合成克百威 (2, 3-二氢-2, 2-二甲基-7-苯并咪唑基-甲基氨基甲酸甲酯), 过程绿色清洁。

**25) 速灭威:** 碳酸二甲酯替代光气与间甲基苯酚合成速灭威 (间甲基苯基-N-甲基氨基甲酸甲酯), 过程绿色清洁。

**26) 混灭威:** 碳酸二甲酯替代光气与混合二甲酚合成混灭威, 过程绿色清洁。

磺酰脲类除草剂具有安全、高效、广谱、低毒、低残留、无公害等许多优点; 以往的合成工艺都是以光气为原料, 污染危害环境; 上述碳酸二甲酯取代光气的绿色合成工艺, 其反应条件温和, 转化率、产率都很高, 对设备无腐蚀, 基本无三废排放, 环境友好, 符合当前绿色化工发展方向, 符合当今世界及我国化学工业可持续发展方向。

**27) 碳酸乙(丙) 烯酯清洁生产技术:** 碳酸乙(丙) 烯酯绝大多数是落后的老工艺; 能量严重浪费; 原料消耗高、产品质量差 (一般 98.5%)。经过多年的潜心研究, 我们开发了一条全新的生产技术, 经工业化装置运行表明, 与老工艺相比, 减少投资 30%、节约用电 70%、节约蒸汽 45%、节约原料环氧丙烷 5~8% 吨, 且产品纯度高, 可达到 99.9%。目前单套装置产能达到 5 万吨。

## 7 碳酸二甲酯复配清洁甲醇燃料

为了解决车用燃料的问题, 我国早在几年前就已

确定传统燃油汽车清洁化与多种能源汽车并举的方针。发展燃料甲醇和甲醇汽车产业化工程，可以实现有效替代石油、保障国家能源安全、保护环境的功效，对我国经济和社会发展，有重大的战略意义。

华东理工大学华顺应市场需求，以甲醇为主要原料，与碳酸二甲酯（DMC）等复配出一种新型 HGT 系列清洁甲醇燃油添加剂。该添加剂与燃油的添加比例为 1: 4~1: 25。这种添加剂弥补了上述甲醇汽油的缺点，使甲醇汽油的广泛应用成为可能，主要表现在如下几个方面：

(1) DMC 是绿色化工产品，无毒，使燃料油燃烧更清洁；

(2) 发动机及其喷嘴不需要改动，只要更换耐甲醇和碳酸二甲酯的橡胶垫片即可，在原汽油机和汽油一样使用；

(3) 可以大量减少尾气排放中的有害污染物，CO 可减少 15~43.5%，HC 减少 36.1~39%；

(4) 辛烷值高，能显著增加燃油的抗爆性能，未添加时，汽油混合辛烷值中研究法辛烷值为 85~105，较理想的为 90~98，马达法辛烷值为 75~95，较理想的为 80~88，以 10% (V) 加入该添加剂后，混合辛烷值中，研究法辛烷值提高到 106~125，马达法辛烷值提高到 96~106。

(5) 添加量小，可显著增加动力，节省燃油，节约率达 3~5%；

该添加剂还可在含醇汽油中防止分层，增加互溶性，溶解燃烧产生的粘性物质，使之作为燃料参与燃烧，提高燃烧效率并减少积炭；无腐蚀性，便于运输和贮存等。

甲醇燃料的经济性好，比石油燃料的成本低，M10~25 甲醇的汽油替代比是 0.8~1.1，热效率提高 90~125%。能量利用合理、经济性好，二氧化碳排放减少 54.5%。

这种清洁燃油添加剂的研究开发将具有广阔的市场前景和显著的社会效益。

石油资源的日渐短缺，石油价格的居高不下，和环保要求的日益严格，都促使新型甲醇车用燃料和添加剂的快速发展。低廉的价格、良好的燃烧性能和高效清洁的环保特点，自然使新型甲醇车用燃料和添加剂的研究开发具有巨大的发展潜力，具有极为广阔的市场前景和显著的社会经济效益，将成为汽车代用燃料发展的新方向。

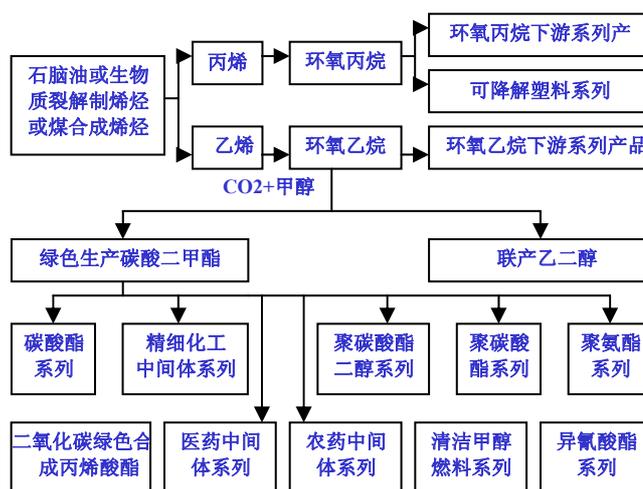


图 1 低碳生态产业链产品分布

至此，我们开发了以煤制烯烃（或生物质裂解、或石脑油裂解制烯烃）、环氧化、联产碳酸二甲酯和二元醇，以绿色原料碳酸二甲酯替代剧毒的光气，绿色合成聚碳酸酯、异氰酸酯、聚氨酯、氨基甲酸酯等农药、医药中间体系列产品，复配清洁甲醇汽油、甲醇柴油、甲醇燃料油等，间接实现了二氧化碳替代剧毒的光气，实现了二氧化碳的绿色化利用，形成了具有中国特色的、具有强大国际市场竞争力的绿色高新精细化工产业链，可建设成为国际首创的二氧化碳绿色化利用低碳生态产业园。将二氧化碳的减排与绿色化利用有机地结合，降低单位 GDP 的能源消耗率，提高社会、经济效益，促进化学工业的安全、高效、绿色可持续发展，又很好地符合我国的能源安全战略；对于化工行业节能减排，调整产业结构，优化升级，对于发展绿色经济、低碳经济战略性新兴产业，创造性地发展低碳生态产业旅游，拉动旅游产业升级；对于建设生态文明的社会主义和谐社会，具有非常重大的社会经济意义，又有非常深远的历史意义和重要的战略意义。

### References (参考文献)

- [1] Trost B M. The Atom Economy—A Search for Synthetic Efficiency. Science, 1991, 254, 1471
- [2] Sheldon R A, Consider the environmental quotient. Chemtech, 1994, 24(3), 38.
- [3] Illman D L. Hazardous waste treatment using fungus enters marketplace. C&EN, 1993, 71(36), 26
- [4] Anastas P T, Farris C A. Benign by Design—Alternative Synthetic Design for Pollution Control, ACS Symposium Series, #577, American Chemical Society, Washington D C, 1994.
- [5] Anastas P T, Williamson T C. Green Chemistry—Designing

- Chemistry for the Environment. ACS Symposium Series, #626, American Chemical Society, Washington D C, 1996.
- [6] Stern M K. Amination of nitrobenzene via nucleophilic aromatic substitution for hydrogen: direct formation of aromatic amide bonds. *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 6883
- [7] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC): a new catalytic system. *J. Organomet. Chem.*, 1995, 488, C15.
- [8] Li C J, Chan T H. *Organic Reactions in Aqueous Media. Organic Reactions in Aqueous Media*, Wiley, New York, 1997.
- [9] Trost B M. Atom economy - A challenge for organic synthesis: Homogeneous catalysis leads the way. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 259
- [10] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Hao Ye, Wang Heling, Huang He, Wang Jiachen, Feng Li, Wang Daquan. Development of Green and New-high Fine Chemical Industry and the Greening of raw material in Fine Chemical Industry. 2004 China Green High-tech Fine Chemical Industry Forum (Specially Invited Report). 2004, Guangzhou:17~34
- [11] .Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Hao Ye, Wang Heling, Huang He, Wang Jiachen, Feng Li, Wang Daquan. Development in Green and New-high Fine Chemical Industry of Methanol Downstream with Chinese Characteristics. 5th National Symposium on Practically New-high Technology.2004, Chengdu:1~17
- [12] Tian Hengshui, Luan Qitao, Miao Jianjun, Zhu Yunfeng, Hao Ye. AICHEMASIA 2004, 6th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering and Biotechnology. 2004 Beijing: 25~28.
- [13] Tian Hengshui, Wang Xiangtian, Zhu Yunfeng, Liu Jichang, Han Yan. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* Vol.53 Suppl:192-194, November 2002
- [14] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Kong Li & Pan Helin. 4th International Symposium on Green Chemistry in China. 2001 Jinan:57~62
- [15] Tian Hengshui, Kong Li, Zhu Yunfeng, Wang Xiangtian. The Newly Green and Clean Production Process of Benzylamino Methyl Formate. *Journal of Sichuan University*.2002, 34(Supp): 259-262
- [16] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Hao Ye, Wang Heling, Huang He, Wang Jiachen, Feng Li, Wang Daquan. Development of Green and New-high Fine Chemical Industry. The 2nd Shanghai International Fine Chemical Industry Conference. 2004, Shanghai: 1~19(an excellent paper).
- [17] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Hao Ye. Development in Green and New-high Fine Chemical Industry of Methanol Downstream with Chinese Characteristics. High Level Forum on China Nitrogenous Fertilizer Industry.2004, Changchun: 413~424.
- [18] Tao Zhaoai, Tian Hengshui, Zhang Maorun, Zhu Yunfeng. Study on the Synthesis of Diphenyl Carbonate in Homogeneous Catalysis by Dibutyltin Dilaurate, *Journal of Hefei University of Technology*. 2004, 27 (5):570~574.
- [19] Zhu Yunfeng, Tian Hengshui, Hao Ye. Analysis of Production Technology of Dimethyl Carbonate by Transesterification. *Modern Chemical Industry*. 2004, 24 (5) :58~61.
- [20] Kong Li, Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Wang Xiangtian. The Newly Green and Clean Production Technology of Butylamino Methyl Formate. *Journal of Sichuan University*, 2002, 34(Supp): 166-168
- [21] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Wang Heling *et al.* Development of CO<sub>2</sub> Green Chemical Industry Chain to Ansure the Sustainable Development in Safety of Chemical Energy. The 4th Sino-Europe Corporate International Chemical Manufacturing Studing & Researching Project Cooperation Symposium(Green Chemical Industrializatio — Innovation & Application). 2007.10.12-13.Shanghai.12.1-31
- [22] Ding Tongmei, Tian Hengshui, Zhu Yunfeng. Research on the Co-solvent of Clean Methanol Diesel Oil. *Nitrogenous Fertilizer and Methanol*, 2007, 2 (1) : 87~89.
- [23] Zhang Liwei, Tian Hengshui, Zhu Yunfeng *et al.* Research on the Green Synthesis and Separation of DPC by Transesterification. *Nitrogenous Fertilizer and Methanol*, 2007, 2 (1) : 93~96.
- [24] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Hao Ye. Green Synthesis Way of Fine Chemical Industry Intermediate with Chinese Characteristics. 3rd National Chemical and Biochemical Engineering Annual Meeting. 2006: 32~43
- [25] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng. Analysis of Production Technology and Industrial Situation on DMC in China. The 2008 National Symposium on Industrial Development in Coal Chemical Industry. 2008. 4.21-22. Shanghai. 41~63
- [26] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Wang Heling. Development of Green New-high Fine Chemical Industry Chain with Chinese Characteristics. The First National Symposium on Clean Production Process and Technical Economy Development in Fine Chemical Industry. 2008.5.16-19 Changzhou: 72-83
- [27] Tian Hengshui. Development of Green Chemical Industry Chain to Assure the Clean, Safe and Sustainable Development. Petrochemical Cleaner Production Technology Innovative Application and Environmental Security International Seminar. 2008. 3.7. Shanghai.1-69
- [28] Wang Heling, Wang Gao, He Xinkai, Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, *et al.* Thermodynamic Analysis of Methyl N-phenyl Carbamate Synthesis from Dimethyl Carbonate and Aniline. *Natural Gas Chemical Industry*. 2008, 33 (1) : 70~74
- [29] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Wang Heling. Research on the New Energy Development Strategy. The 17th National Fertilizer and Methanol Technical Annual Meeting. 2008.3.12-16(Xi an): 1-13
- [30] Li Jing, Tian Hengshui, Zhu Yunfeng. Research on the Synthesis of Polycarbonate Performed Polymer by Reaction Distillation. 2007 National Organic and Fine Chemical Intermediate Annual Meeting. 2007: 87~90; Shanghai Chemical Industry, 2008(5): 6~8
- [31] Tian Hengshui, Zhu Yunfeng, Hao Ye, *et al.* Development Strategy of Methanol Downstream Products in High Gasoline Price Epoch. The 16th National Fertilizer and Methanol Technical Annual Meeting.. 2007. Nanjing, 43~57