

炔醛法制 1,4-丁二醇工艺条件对正丁醇的影响

程 緒 严中海

四川天华化工集团股份有限公司 四川 泸州 646207

【摘要】 本文针对炔醛法合成 1,4-丁二醇生产过程中副产物正丁醇含量控制问题开展系统性研究。通过高压加氢反应装置,综合考虑原料质量分数、搅拌速度、反应液 pH 值、反应温度、反应压力等关键工艺参数对正丁醇生成选择性的影响规律。实验结果表明,反应温度和 pH 值是影响正丁醇生成的主要因素,温度升高促使氢解反应进一步加剧,正丁醇质量分数从 50℃ 的 0.5% 增加为 120℃ 的 4.8%;碱性环境(pH=9-11)有利于抑制正丁醇生成,将其质量分数控制在 0.6%-0.9%。原料质量分数超过 35% 时,1,4-丁二醇选择性持续降低,但对正丁醇生成影响有限。搅拌速度主要影响反应传质效率,反应压力决定反应速率,二者对正丁醇选择性影响相对较小。本研究为工业化生产过程中副产物控制提供了实践指导。

【关键词】 炔醛法; 1,4-丁二醇; 正丁醇; 工艺优化; 加氢反应

DOI:10.12417/2705-0998.25.19.035

引言

1,4-丁二醇作为重要的有机化工原料和精细化学品中间体,在溶剂、固化剂、医药、化妆品等领域具有广泛应用。其 γ -丁内酯、四氢呋喃等衍生物具有较高的产品附加值,市场需求持续增长。炔醛法将乙炔、甲醛作为原料,经过丁炔二醇中间体加氢制备 1,4-丁二醇,是目前工业化生产的主流技术路线。该工艺是在于丁炔二醇加氢工序,此过程涉及复杂反应网络,容易产生正丁醇等副产物,直接影响产品纯度,有效降低 1,4-丁二醇收率,增加分离纯化成本,很容易造成催化剂失活,影响装置稳定运行。但现有研究集中在催化剂体系开发、反应工艺优化,但缺乏副产物系统性控制研究,特别是反应条件对正丁醇生成路径的影响机制尚不明确,严重制约了工艺进一步优化。本研究从工业生产实际出发,通过系统实验设计,分析关键工艺参数和正丁醇生成的内在关联,为生产装置优化调控提供数据支撑,全面提高我国 1,4-丁二醇产业竞争力。

1 试验分析

1.1 实验装置与材料

实验采用 0.25L 高压反应釜装置,配备 YT-2 型压力调节系统、减压放空装置、精密温度控制系统。反应釜主体为 316L 不锈钢材质,设计压力 35MPa,工作温度范围-20~300℃,装置配备磁力驱动搅拌系统,转速可调范围 0~1500r/min,搅拌桨形式为双层斜叶涡轮。加热系统采用嵌入式铠装加热器,冷却采用盘管式冷凝系统。实验原料包括工业级丁炔二醇溶液(纯度 $\geq 99.2\%$)、雷尼镍催化剂(镍含量 $\geq 85\%$)、氢氧化钠(分析纯)、氢气(纯度 $\geq 99.99\%$)。所有溶液配制使用去离子水,确保无杂质干扰。

1.2 实验方法

实验在间歇操作模式下进行,先向反应釜中加入定量丁炔二醇溶液,密封后通入氮气进行系统置换,将雷尼镍催化剂通过专用加料口加入反应体系,调节初始氢气压力至设定值,开

启搅拌装置和温度控制系统,按照预定升温程序进行反应。在反应过程中,利用背压阀维持系统压力恒定,详细记录氢气消耗量和温度变化。反应结束后停止加热和搅拌,冷却至室温后取样分析,样品经过滤处理后采用气相色谱仪进行组分分析,色谱条件为: HP-INNOWAX 色谱柱($30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$),氢火焰离子化检测器,程序升温从 60℃ 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 200℃。

1.3 分析检测

反应产物定量分析采用内标法,将正丙醇作为内标物。丁炔二醇转化率计算公式为: (初始丁炔二醇摩尔数-终止丁炔二醇摩尔数) / 初始丁炔二醇摩尔数 $\times 100\%$ 。产物选择性定义为: 目标产物摩尔数 / 已转化丁炔二醇摩尔数 $\times 100\%$ 。正丁醇质量分数通过标准曲线法确定,绘制浓度-峰面积标准曲线,相关系数 $R^2 > 0.999$,每个实验条件重复三次,取平均值作为最终结果,实验数据相对标准偏差小于 2.5%。

1.4 数据处理

采用 SPSS22.0 软件进行实验数据统计学分析,OriginPro8.5 软件进行图形绘制,显著性检验采用单因素方差分析(ANOVA), $P < 0.05$ 认为具有统计学显著性。反应动力学参数通过非线性最小二乘法拟合获取,将模型预测值和实验值相对误差控制在 $\pm 5\%$ 范围内。

2 试验结果与分析

2.1 原料质量影响

在反应压力 29.5MPa、pH 值 9-11、温度 70℃、反应时间 2h 条件下,综合考察丁炔二醇质量分数对反应选择性带来的影响。实验数据显示,原料质量分数在 23.2%-47.8% 范围内变化时,正丁醇质量分数维持在 0.8%-1.2% 较低水平,波动幅度相对较小。当原料质量分数低于 35% 时,1,4-丁二醇选择性稳定在 95.2%-96.8% 较高区间;质量分数超过 35% 后,1,4-丁二醇选择性呈现明显下降趋势,在质量分数 47.8% 时下降为 91.3%,

该种现象来自反应体系传质限制,高浓度丁炔二醇导致催化剂表面活性位点覆盖度增加,中间产物深度加氢概率增大,虽然原料浓度对正丁醇直接生成影响不显著,但通过改变主反应路径间接影响副产品分布。从经济性和产物收率综合考量,工业化生产控制丁炔二醇质量分数在35%左右,实现反应效率和产品选择性的最佳平衡。

2.2 搅拌速度造成的影响

固定丁炔二醇质量分数35.6%、反应压力30.5MPa、pH值9.0,分析搅拌速度在150-300r/min范围内对反应的影响。随着搅拌速度不断提升,丁炔二醇转化率呈现增长趋势,在300r/min时达到99.8%,和150r/min相比,提高了2.3%。1,4-丁二醇选择性从150r/min的94.2%增加为300r/min的96.5%,正丁醇选择性相应从1.8%下降到1.1%。搅拌速度增大强化了气-液-固三相传质效率,促进氢气在液相中溶解和扩散,进一步提高催化剂表面氢浓度分布的均匀性,减少了局部氢过剩产生的过度加氢现象。丁烯二醇选择性随搅拌速度增加而降低,从3.2%降至1.9%,羰基值相应下降。实验结果证实搅拌速度主要通过改善传质条件影响反应选择性,对正丁醇生成路径无直接影响,工业化装置适合采用250-300r/min搅拌速度,在能耗和反应效率间取得优化平衡。

2.3 反应液pH值造成的影响

反应液酸碱度对加氢反应路径具有较强的影响。在酸性条件下($pH < 7$),1,4-丁二醇选择性快速下降为80%以下,正丁醇质量分数提高至5.8%以上,同步增加羰基值。随着pH值向碱性方向移动,正丁醇生成受到明显抑制,在pH值9-11区间达到最低水平(0.6%-0.9%)。碱性环境有利于炔键选择性加氢生成烯键,进而转化为目标产物;酸性条件则促进氢解反应发生,导致C-O键断裂生成正丁醇。羟基丁醛等羰基化合物在酸性环境中稳定性差,很容易发生缩合和分解反应,进一步加剧副产物生成。催化剂活性中心在碱性介质中保持较高稳定性,科学减少了镍物种溶出导致的均相副反应,最优pH控制区间为9-11,该条件下1,4-丁二醇选择性最高(96.2%-97.1%),有效抑制正丁醇生成^[1]。

2.4 反应液pH值造成的影响

为了深入研究pH值给反应体系带来的综合影响,开展不同pH条件下产物分布系统性研究。如下表所示,反应液酸碱度大幅度改变催化剂表面性质和反应物吸附行为,进而影响氢解反应和加氢反应之间的竞争关系。

表1 不同pH值条件下产物分布对比

pH值	5	7	9	11
丁炔二醇转化率/%	98.5	99.2	99.8	99.7

1,4-丁二醇选择性/%	78.3	89.7	96.5	97.1
正丁醇质量分数/%	5.8	2.3	0.9	0.6
羰基值/(mg/g)	12.5	8.6	3.2	2.8
反应特性变化	氢解反应主导	竞争反应平衡	加氢反应优先	选择性最佳

在酸性介质中($pH=5.0$),催化剂表面带正电荷,加强含氧中间体吸附,促进C-O键氢解生成正丁醇,同时酸性条件加速羟基丁醛脱水形成不饱和醛,进一步加氢生成正丁醇,导致羰基值升高^[2]。在碱性环境($pH=9-11$)中,催化剂表面电子密度持续增加,有效强化C≡C键和C=O键吸附,促进不饱和键加氢生成目标产物,且碱性条件抑制催化剂表面酸性位点,减少氢解反应发生概率。过度碱性($pH>11$)很可能改变催化剂结构和反应物水解,影响长期稳定性。pH值通过改变反应物分子取向和过渡态稳定性,调控选择性加氢和氢解反应路径相对速率,实现副产物定向抑制^[3]。

2.5 反应温度造成的影响

在实验中考察50-120℃温度范围内产物分布变化规律,随着温度不断提高,丁炔二醇转化率持续提升,在80℃以上即可进行完全转化。正丁醇质量分数随温度上升呈现单调递增趋势,从50℃的0.5%增加为120℃的4.8%。该现象主要来自温度对反应路径的调控作用:在低温条件下(50-75℃),炔键加氢反应为主路径,选择性生成烯烃中间体;温度超过80℃后,进一步增强氢解反应活性,有效克服C-O键断裂限制,急剧增加正丁醇生成速率。羰基值随温度变化呈现先增后减趋势,在90℃左右达到峰值,表明中间产物羟基丁醛的积累和转化存在温度依赖特性。

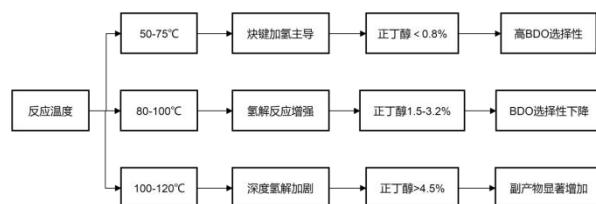


图1 温度对反应路径的影响机制

温度对反应路径的影响机制如图所示,低温区间主反应路径占主导,随着温度不断升高,副反应路径逐渐活跃,大幅度增加正丁醇生成量。最佳温度控制区间为70-80℃,此条件下具有较强的反应速率和产物选择性,正丁醇质量分数控制在1.0%以内^[4]。

2.6 反应压力造成的影响

系统压力通过改变氢气在液相中的溶解度和吸附平衡影响反应进程。在 20-35MPa 压力范围内考察压力效应,发现压力主要影响反应速率,对产物选择性影响相对有限。压力低于 25MPa 时,丁炔二醇完全转化时间延长至 30min 以上;压力升至 29.5MPa,反应时间缩短至 10min 以内^[5]。压力变化对正丁醇选择性影响幅度在 0.3% 范围内,无显著相关性。高压条件下氢气传质推动力增大,催化剂表面氢覆盖度提高,加速加氢反应进程。然而压力超过 30MPa 后,反应速率提升效应减弱,持续提高设备能耗。不同反应压力下工艺参数变如表 2 所示。

表 2 不同反应压力下工艺参数变化

反应压力/MPa	完全转化时间/min	1,4-丁二醇选择性/%	正丁醇质量分数/%	能耗指数	设备要求
20	35	96.2	0.9	0.85	常规设备
25	22	96.5	0.8	0.92	常规设备
29.5	10	96.8	0.9	1	高压设备
35	8	96.7	0.8	1.25	特种设备

参考文献:

- [1] 刘彩红.正丁醇对哈密瓜果实采后抗冷性影响的研究[D].新疆:新疆农业大学,2022.
- [2] 程彪.掺混正丁醇对汽油转子发动机燃烧特性影响的试验研究[D].江苏:江苏大学,2021.
- [3] 崔世科.二次喷射对正丁醇发动机燃烧及排放的影响研究[D].吉林:吉林大学,2021.
- [4] 柏晶晶,张文,黄昌巧,等.辣蓼黄酮正丁醇部位对 PRV 感染 RAW264.7 细胞氧化应激的干预作用及组蛋白乙酰化水平的影响[J].饲料研究,2024,47(16):85-91.
- [5] 刘汝宽,田莞尔,刘思思,等.pH 值对"正丁醇-水-茶油-皂素"微乳液体系的影响[J].中国粮油学报,2025,40(2):108-111.
- [6] 缪卫媛,张思琪,黄昌巧,等.辣蓼黄酮正丁醇部位对 PRV 感染 3D4/2 细胞氧化应激相关因子水平的影响[J].中国畜牧兽医,2023,50(1):349-358.
- [7] 张际洲,颜伏伍,陈子逸,等.正丁醇/柴油发动机燃烧排放特性及喷油、燃烧室形状影响[J].内燃机工程,2021,42(2):23-30.

从经济性和反应效率综合考虑,控制反应压力在 28-30MPa 范围,在保证反应速率的基础上,有效避免过度能耗^[6]。压力参数在副产物控制中并非关键因素,可作为反应速率调节手段,工业化装置设计需要综合考虑压力对设备投资、安全操作、能耗成本的影响,合理优化全生命周期经济效益^[7]。

3 结语

本研究通过系统实验分析,明确了炔醛法合成 1,4-丁二醇过程中影响正丁醇生成的关键工艺参数。反应温度与 pH 值是控制正丁醇选择性的决定性因素,低温碱性环境有利于抑制副反应路径,最优工艺条件为反应温度 70-80℃、pH 值 9-11、原料质量分数 35%、搅拌速度 250-300r/min、反应压力 28-30MPa。在此条件下,1,4-丁二醇选择性可达到 96.5% 以上,正丁醇质量分数控制在 1.0% 以内。工业生产中应重点关注温度与 pH 值的精确调控,建立多参数协同控制策略,实现产品收率、质量的同步提升。本研究为工业化装置优化操作提供了理论依据,对提升我国 1,4-丁二醇产业技术水平具有重要意义。