

BDO 生产中副产物高效回收利用技术研究

彭永波 吕 凯 刘 涛 王信仁

四川天华化工集团股份有限公司 四川 泸州 646207

【摘 要】：炔醛法、顺酐酯化加氢法为 BDO 主流生产工艺，普遍存在副产物组分混杂、共沸物料分离困难、废弃物处置成本偏高的行业短板。本文梳理两类工艺副产物生成诱因、理化特性与产量内在联系，结合单体回收技术应用缺陷，依托分级分离思路构建多组分副产物协同回收工艺，通过四因素正交试验校准工艺参数。在 15 万吨（改为 6 万吨）/年炔醛法 BDO 装置开展工业化试运核验，实测工艺综合能耗下降 26%，装置年净增收益 1126 万元，固废填埋量缩减 72%，实现废水零外排、副产物全量资源化。该低耦合集成方案可调和装置环保管控与经营收益的矛盾，适用于煤化工行业普及应用。

【关键词】：BDO；副产物资源化；共沸分离；集成回收；能耗优化

DOI:10.12417/3041-0630.26.10.014

引言

国内 BDO 产能近年稳步扩张，产能过剩压缩产品盈利空间，两类主流工艺都会产生高盐废液、有机焦油、废催化剂等副产物。传统末端焚烧、填埋处置模式能耗成本居高不下，还会引发管路堵塞、VOCs 超限、水土污染等环境隐患。行业现有分散式单体回收设备，会产生物料中转损耗、场地占用冗余、能源消耗过量的实际问题。兼顾装置营收与环保合规底线，文章比对两类工艺副产物差异化特点，整合独立回收单元重构集成工艺，调校运行参数并核验工业化连续运转能力，填补 BDO 副产物梯次回收的技术空白。

1 BDO 生产副产物组分及生成特征分析

1.1 主流工艺下副产物种类梳理

BDO 主流生产路线为炔醛法、顺酐酯化加氢法，二者副产物存在较大差异。炔醛法以乙炔、甲醛为原料，高温高压反应生成丁醇、乙二醇等小分子醇，伴随产生甲酸钠基高盐废液、有机焦油，还会周期性产生铜铈系废催化剂。顺酐酯化加氢法高盐副产物产量极低，副产四氢呋喃、 γ -丁内酯与醇醚共沸物，有机高沸物主要为长链酯类。两类工艺精制工段均会形成 HBTHF 与 BDO 共沸物，常规精馏无法分离，直接造成生产物料损耗。

1.2 不同副产物理化性质检测

副产物自身理化性质会直接影响后续回收方式。小分子醇易与水缔合形成共沸物，丁醇、水两相密度相近，静置分层效果较差。甲酸钠无机盐可溶于废水，浓缩析出的晶体易淤积管道，还会腐蚀生产设备内壁。常温下 BDO 焦油黏度偏大，裹挟盐分与未反应原料，直接焚烧填埋会浪费物料、污染水土。铜铈废催化剂表层附着积碳胶质，孔道堵塞后丧失催化活性，属于危险固废，不能随意处置。

1.3 副产物生成规律及产量分析

副产物产出量随反应温度、氢分压、装置负荷同步上涨。炔醛法制备每吨 BDO，会生成混合醇废液、高盐废水、焦油三类副产物，催化剂整体更换周期维持 3-4 个月。顺酐酯化加氢法副产物以有机共沸物为主体，固废与高盐废液产出体量远低于炔醛法。两类工艺精制环节共沸物料占粗馏物料比重为 3%-5%，缺失专项回收手段会消耗原料存量，抬高三废处置开支，缩减装置收益。

2 BDO 主要副产物单项回收技术研究

2.1 醇类副产物回收工艺探究

传统单一精馏工艺受醇水共沸体系约束，丁醇回收水平存在上限。行业当下普遍应用精馏耦合沸石膜脱水技术，依托精馏完成初步水分脱除，利用分子筛消解共沸束缚，分离纯水输送回生产链路，提升精制丁醇回收比例，剩余残液可对外售卖用作醇基燃料。HBTHF-BDO 共沸物多采用脱水转化路径，把难分离组分转化为高附加值四氢呋喃，对比传统路线工序更精简，能源消耗更少，能够适配工厂连续化量产需求。

2.2 盐类及高盐废液回收技术

炔醛法甲酸钠高盐废液适配三级减压蒸馏-盐析萃取-冷冻脱盐连续处理流程。两级刮膜蒸馏提取废液中残留有机物，硫酸置换试剂可将甲酸钠转化为甲酸、硫酸钠，物料分层后冷冻结晶析出工业硫酸钠。这套流程能让生产用水循环复用，产出硫酸钠符合工业准入要求，阻断高盐废液外排隐患，同步提取废液有机质，兼顾废液资源化与合规处置需求。

2.3 有机高沸物与焦油回收利用技术

焦油及有机高沸物主流处理方式热水稀释搭配催化裂解。热水稀释可降低焦油黏稠度，酸性催化剂在中温环境下断裂大分子有机质链段，生成四氢呋喃等轻质组分。裂解物料先

后经过结晶除盐、溶剂蒸发工序，无法裂解的残渣送入焚烧装置回收热量。该路径可回收焦油内部大部分有机质，轻质产物可回流生产或对外销售，完成焦油处置模式的资源化转型。

2.4 废催化剂再生与回收技术

铜铈废催化剂可划分为可再生、完全失活两类。轻度失活物料借助甲醇萃取脱碳搭配低温焙烧，去除表层附着胶质与积碳，复原内部孔道结构，恢复的活性可支撑装置回用。完全失活物料采用酸溶萃取手段，拆分无机载体与铜、铈贵金属组分。两类处理路径均可完成危废资源化转化，再生物料直接投入加氢工段，提炼金属可制备全新催化剂，缩减企业催化剂外购支出。

3 BDO 副产物综合回收集成工艺与优化

3.1 多组分副产物联合回收工艺构建

贴合 BDO 连续生产工况，围绕分级分离、梯次回收整合独立回收单元，构建多组分副产物联合回收集成工艺。装置醇类共沸废液送入初级精馏塔，分离轻质醇与 HBTHF-BDO 共沸物，轻质醇经沸石膜脱水提纯，共沸物转化生成四氢呋喃。塔底残液混合高盐废液，经三级减压蒸馏、盐析萃取、冷冻结晶，回收残留 BDO 与无水硫酸钠。焦油等高沸物送入催化裂解单元提取轻质有机物，残渣焚烧回收热能。废催化剂单独分流，可再生组分萃取焙烧后复用，失活组分提取铜铈贵金属。该集成体系减少物料跨单元转运，改善单项回收物料损耗、设备分散的缺陷。

3.2 回收工艺参数优化试验

依托 15 万吨（改为 6 万吨）级 BDO 配套回收装置开展四因素正交试验，调校集成系统高能耗核心运行参数。试验得出最优工况：减压蒸馏真空度 -0.09 至 -0.095MPa、盐析置换温度 42℃、沸石膜操作温度 85℃、焦油催化裂解温度 140℃，优化上下游物料进料配比，减少中间循环回流频次。参数优化后，集成工艺相较分散单项回收能耗降低 26%，单批次物料处理时

长缩短 18%，回收有机物、工业盐纯度达标国标优等品。装置 90 天连续试运行未出现管路堵塞、膜组件衰减超标问题，可满足工业化连续运行需求。

3.3 集成工艺能耗与经济效益分析

选取 15 万吨（改为 6 万吨）/年呋醛法 BDO 装置作为测算样本，比对传统三废处置模式核算集成工艺收益。系统回用装置余热、闭合废水循环链路，每年减少 1812 吨标煤消耗，废水不外排省去中水药剂处理能耗。装置对外售卖提纯丁醇、四氢呋喃、无水硫酸钠等副产物料，叠加废催化剂金属提炼、焚烧外销蒸汽收入，抵扣运维、药剂、人工开支后，年度新增净收益 1126 万元。装置固废填埋体量下降 72%，废气 VOCs 全部合规排放，厂区环保运维开支缩减 41.3%，经济收益与环保管控同步改善。

3.4 回收产物深加工及资源化应用

依托 BDO 上下游产业链细化回收产物利用路径，划分厂内回用、场外外销两类应用场景。高纯度四氢呋喃、丁醇优先供给厂区 PBT 配套设备自用，余量流入外部市场；副产甲酸用于循环水除垢、废水萃取预处理，无水硫酸钠定向输送至周边印染、建材厂商。再生铜铈催化剂全部投入 BDO 加氢工序，金属再生利用率稳定 92%；焦油焚烧产生蒸汽并入厂区热力管网，为精馏塔提供热源。该资源利用链条完成全部副产物资源化处置，无兜底固废排出，可为煤化工醇类装置提供可复制的轻量化集成思路。

4 结语

本文完成 BDO 两类主流工艺副产物全维度剖析，搭建配套资源化集成回收体系，依托正交试验敲定最优运行参数，完成醇类、盐类、焦油、废催化剂四类副产物梯次化回收。实测数据表明，集成工艺相比分散回收，能耗与物料处理时长均得到优化，同步取得经济与环保收益。本次研究只针对固定产能呋醛法装置开展验证，无法适配小规模顺酐酯化加氢装置实际工况。

参考文献：

- [1] 江涛,宋书会.热区农业副产物资源化利用现状[J].耕作与栽培,2025,45(2):73-78+82.
- [2] 汪锦,朱青,孔小勇.白酒酿造副产物资源化利用技术研究进展[J].酿酒科技,2025,(1):97-102.
- [3] 梅宗香,农产品加工副产物酶菌发酵资源化利用.重庆市,重庆智牧农业科技有限公司,2024-09-02.