

文章编号: 1000-582X(2012)03-147-06

1,4-丁二醇蒸馏底物的回收工艺

魏顺安, 王攀, 董立春, 谭世语, 尤新强, 杨楠

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 在 Reppe 法生产 1,4-丁二醇(BDO)的过程中, 刮膜式蒸发器会产生一定量的黏稠蒸馏底物。提出了在加压条件下, 以稀硫酸为催化剂, 对该底物进行水解处理回收 BDO 并减少废物排放的工艺流程。最优工艺条件为: 硫酸质量分数为 15%, 稀硫酸与底物质量比(配料比)为 1.3:1.0, 反应温度为 150 °C, 反应时间为 7 h。通过对水解产物的分离与分析, 基于底物的 BDO 回收率可达 39.1%。

关键词: 1,4-丁二醇; 醇醚低聚物; 解聚; 回收利用

中图分类号: TQ016

文献标志码: A

Recycling technology of substrate from 1,4-butanediol distillation

WEI Shun-an, WANG Pan, DONG Li-chun, TAN Shi-yu, YOU Xin-qiang, YANG Nan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: In the Reppe-technology process of producing 1,4-butanediol(BDO), a certain amount of viscous substrate is formed in the thin-film evaporator due to intramolecular aggregation of BDO. A process is proposed to recycle the substrate and reduce discharge. The substrate is hydrolyzed by H_2SO_4 solution at the conditions of mass fraction of H_2SO_4 is 15%, mass ratio of H_2SO_4 to the substrate is 1.3:1.0, temperature is 150 °C and reaction time is 7 h. The results show that BDO based on the raw substrate can be feasibly recovered at the rate up to 39.1%.

Key words: 1,4-butanediol; alcohol-ether oligomer; depolymerization; recycling

1,4-丁二醇(1,4-Butanediol, BDO)是一种重要的化工原料,除用于生产四氢呋喃、 γ -丁内酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚氨酯等重要化工产品外,还可用作溶剂、增湿剂、增塑剂及聚氨酯合成中的链增长剂和交联剂等。生产 BDO 的方法主要有改良的 Reppe 法、丁二烯乙酰氧化法、环氧丙烷法以及顺酐法等,其中 Reppe 法在国内外大型 BDO 生产装置中应用较多^[1-2]。

最新的改良 Reppe 法生产 BDO 工艺中,原料乙炔和甲醛在 0.1 MPa、80~95 °C 条件下,以乙炔铜为催化剂,搅拌反应生成 1,4-丁炔二醇。1,4-丁

炔二醇在含铜的 Raney-Ni 催化剂作用下,先生成 1,4-丁烯二醇。1,4-丁烯二醇进一步在 Ni-Cu-Mn 催化剂作用下,于固定床反应器中加氢生成 1,4-丁二醇^[3-6]。

在产品 BDO 的提纯过程中,使用刮膜式蒸发器精制 BDO,蒸发器内通常会生成一定量的黏稠难挥发蒸馏底物。分析其原因和性状,该产物的主要成分为 BDO 分子间脱水形成的醇醚低聚物^[7-9]。因为,在蒸发器内筒壁温度可达 200 °C,为 BDO 的脱水聚合提供了温度条件;且底物呈深褐色黏稠状,具有吸水性,黏度高,能溶于酸、乙醇等有机溶剂,说明

收稿日期: 2011-10-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(CDJZR10220010)

作者简介: 魏顺安(1966-),男,重庆大学副教授,博士,主要从事化工系统工程方面的研究,(E-mail)wsacn@163.com。

为水溶性醇醚低级聚合物。经乙醇溶解过滤后,使用乌氏黏度法分析聚合物的分子量,该底物中的醇醚低聚物含量约 60%,分子量在 300~1 500。

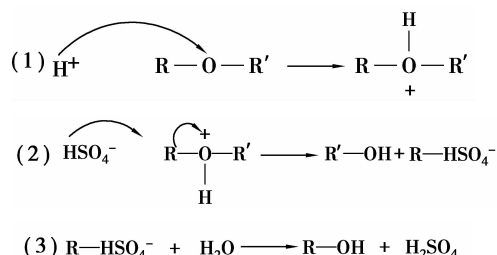
该底物为 Reppe 法生产 BDO 的副产物,约 400 kg/h。原工艺对该物料未进行处理,国内外尚未见对该底物进行回收处理或相关研究的报道。底物如直接排放或燃烧法处理会造成资源的浪费和环境污染,故有必要对该底物进行回收处理。

笔者提出了在加压条件下,以稀硫酸为催化剂对底物进行水解处理的方法。考察了硫酸质量分数、底物与稀硫酸质量配料比、反应时间、反应温度等因素对水解反应的影响,得到最佳反应条件。根据最佳反应条件,设计出底物回收工艺流程,并针对该工艺流程进行了初步经济评价。

1 实验部分

1.1 解聚原理

常用的解聚方法有醇解法和水解法^[10]。根据醚键的性质,在强酸、高温、高压条件下可以使醚键断裂^[11-13]。这里选用稀硫酸作为催化剂,其反应过程为:



醚键的酸催化水解反应要求在较高温度,通常为 120~180 °C,故水溶液体系需增加压力以达到升高反应温度的目的。解聚实验是在高压反应釜中进行的。

1.2 仪器与原材料

实验设备有,KCF 型高压反应釜(烟台高新区科立自控设备研究所);FA2004 电子天平(上海恒平科学仪器有限公司);DL4-2 低速离心机;SP-2100 型气相色谱仪(北京瑞利分析仪器公司);FID 检测器;10 μL 进样器;GC6890-MS5973 气质联用仪(美国安捷伦公司生产);WFX-110 型原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)。

使用试剂有,底物(为某 BDO 生产企业提供);浓硫酸(分析纯,川东化工集团生产);氢氧化钙(分析纯,重庆博艺化学试剂有限公司生产);1,4-丁二醇(纯度>99.0%,成都市科龙化工试剂厂);正丙醇(纯

度>99.8%,天津市光复精细化工研究所);蒸馏水。

1.3 实验流程

实验分为以下 4 个步骤:

1)解聚。取一定质量浓度的稀硫酸并以一定配料比与底物混合加热溶解,放入高压反应釜内,按设定的温度及时间进行反应。

2)分液。反应完成后的反应液静置分层,反应生成的 BDO 与水混合溶液进入下层,上层为未解聚完全的底物及残渣。进行分液,取下层透明溶液,进行下一步实验,上层液经 2 次解聚后送至固废处理。

3)结晶、抽滤。下层溶液中含有大量盐类或已达到饱和,冷却至 10 °C 后静置,可析出结晶,抽滤除去结晶以减少溶液中离子含量。

4)中和。除去结晶后的溶液为酸性且含大量硫酸根离子,加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末并调节 pH 值至中性,生成 CaSO_4 沉淀,经离心沉降分离后取清液进行分析水解产物组成, CaSO_4 沉淀可送至固废处理。

1.4 解聚回收溶液中 BDO 含量的定量分析

对 BDO 定量检测的方法国内外报道较少^[14-16]。笔者拟采用气相色谱内标标准曲线法测定水溶液中 BDO 的含量,以正丙醇作为内标物。根据内标标准曲线法,需先绘制标准曲线。先配置一定组成的 BDO-水溶液,加入一定量的内标物(正丙醇)形成均一溶液,经过气相色谱分析得出 BDO 与内标物的峰面积比,经回归得到标准曲线,如图 1 所示。根据所测得内标标准曲线,以相同的回收溶液(待测液)与正丙醇(内标物)的比例配置溶液进行分析,即可测得解聚回收溶液中 BDO 的含量。

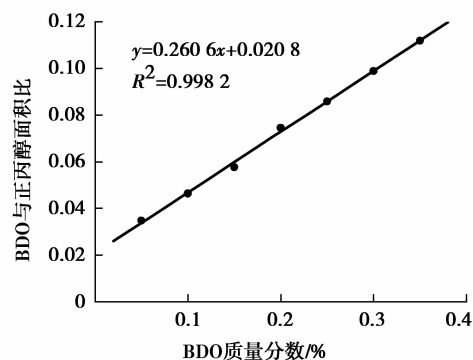


图 1 内标标准曲线

2 结果与讨论

2.1 BDO 产品的表征

为了确定解聚产物为 BDO,对解聚液用正辛醇进行萃取,取萃取相进行气质联用仪(GC-MS)进

行表征分析^[16]。萃取相的气相色谱图如图2所示。

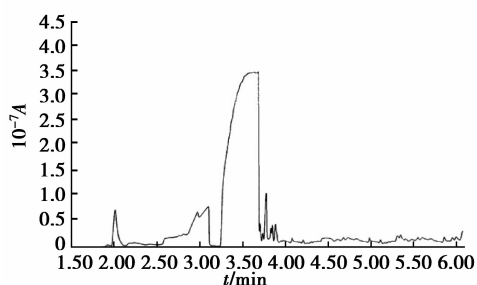


图2 1,4-丁二醇气相色谱图

由图2可见,出峰时间 $t=3.5$ min时为正辛醇溶剂峰; $t=3.1$ min时为萃取物峰。萃取物的质谱图如图3所示;与BDO质谱指纹图谱图4进行比较,其特征离子峰31、42、49、57、71、89完全一致。由此判断萃取物为BDO。

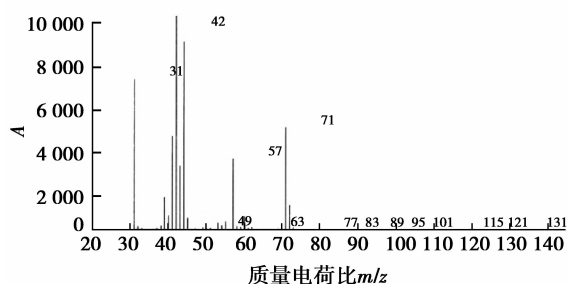


图3 萃取物质谱指纹图谱

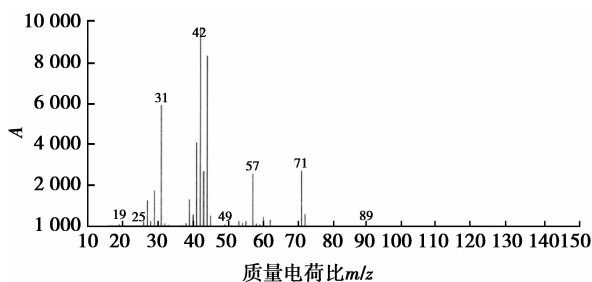


图4 1,4-丁二醇质谱指纹图谱

2.2 硫酸质量分数

为确定水解反应的最佳条件,分别配制质量分数为5%、10%、15%、20%、25%、30%的稀硫酸,按稀硫酸与底物质量比(配料比)为1加料,在150℃下反应9h;取1次解聚溶液中所含BDO量作为解聚效果指标,以考察硫酸质量分数对解聚效果的影响,结果如图5所示。

由图5可知,在5%~10%解聚效果随硫酸质量分数增加而增加,但15%以后无显著差异,选择硫酸质量分数为15%。

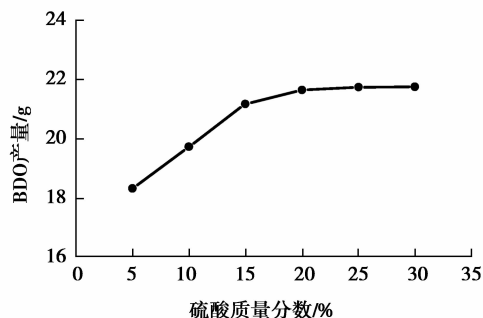


图5 硫酸质量分数对解聚效果的影响

2.3 配料比

取底物100g,硫酸质量分数为15%,按稀硫酸与底物质量配料比例为1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5,在150℃下反应9h,硫酸与底物配料比对解聚效果的影响如图6所示。

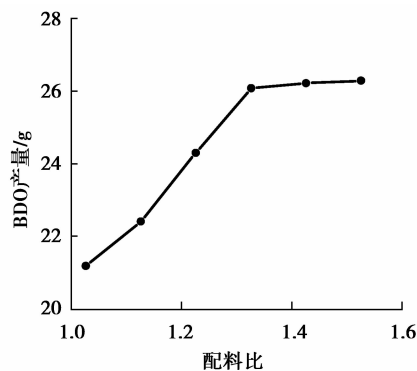


图6 配料比对解聚效果的影响

由图6可知,在1.1~1.3,BDO含量随稀硫酸用量增加而增加,上层液黏度也随之增加。确定配料比为1.3。

2.4 反应时间

取底物100g,硫酸质量分数为15%,配料比为1.3进料,反应温度为150℃。考察反应时间分别为3、5、7、9、11、13h对解聚效果的影响,结果如图7所示。

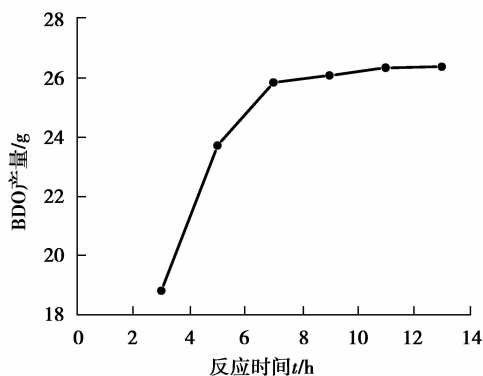


图7 反应时间对解聚效果的影响

由图 7 可知,在 3~7 h,解聚效果随反应时间的增加而增加,但 7~13 h 的解聚效果无显著变化,确定反应时间为 7 h。

2.5 反应温度

取底物 100 g,硫酸质量分数为 15%,配料比为 1.3 进料,反应时间为 7 h。取反应温度分别 130、140、150、160、170、180 °C,相应的反应压力(表)分别为 250、280、460、590、770、980 kPa,解聚效果与温度的关系如图 8 所示。

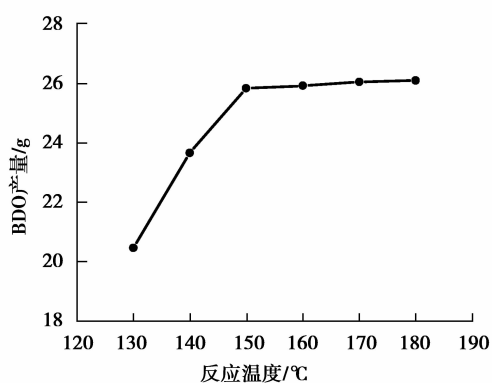


图 8 反应温度对解聚效果的影响

由图 8 可知解聚效果随反应温度升高而增加,150 与 160、170、180 °C 反应效果相当,取 150 °C 为

解聚最优反应温度。

2.6 回收工艺过程

由上述实验可知,最佳解聚回收 BDO 的工艺条件为,硫酸质量分数 15%、配料比 1.3 : 1.0、反应时间 7 h、反应温度 150 °C。以底物 100 g 计算,经过 2 次解聚,可得解聚回收过程的物料如表 1 所示。由此初步设计出回收工艺流程,如图 9 所示。

解聚反应采用间歇操作,反应后处理工序均采用连续操作。反应釜由 160 °C 导热油加热,反应完成后静置并缓慢泄压,待溶液分层后,开阀将下层液送至下层液储槽,上层液(未解聚物)送至上层液储槽。每 3~4 次解聚反应完成后上层液由储槽送回反应器进行 2 次解聚。2 次解聚后所剩上层液经冷却后呈固态,已无回收价值,可排出后送至固废处理。冷却结晶器^[17]采用 0 °C 冷冻盐水作为冷却介质,使下层液温度降为 10 °C 以达到结晶要求;2 个离心分离器均采用螺旋卸料离心机,经离心机分离的硫酸钠晶体可考虑回收利用;中和釜的冷却介质为冷却水,氢氧化钙以粉末的形式加入;经离心机分离出的硫酸钙沉淀送至固废处理;刮膜蒸发器由 210 °C 导热油加热,在压力为 0.4 MPa(绝)下蒸馏出 BDO 并经冷凝器(以冷却水为冷却介质)冷凝后送至 BDO 粗品储槽,最后 BDO 粗品返回 BDO 工段精制进行。

表 1 解聚物料表

硫酸	底物	上层	下层	结晶	氢氧化钙	沉淀	清液	BDO 含量/%	回收 BDO
193.2	100.0	22.30	270.90	14.30	18.20	33.30	241.50	16.18	39.10

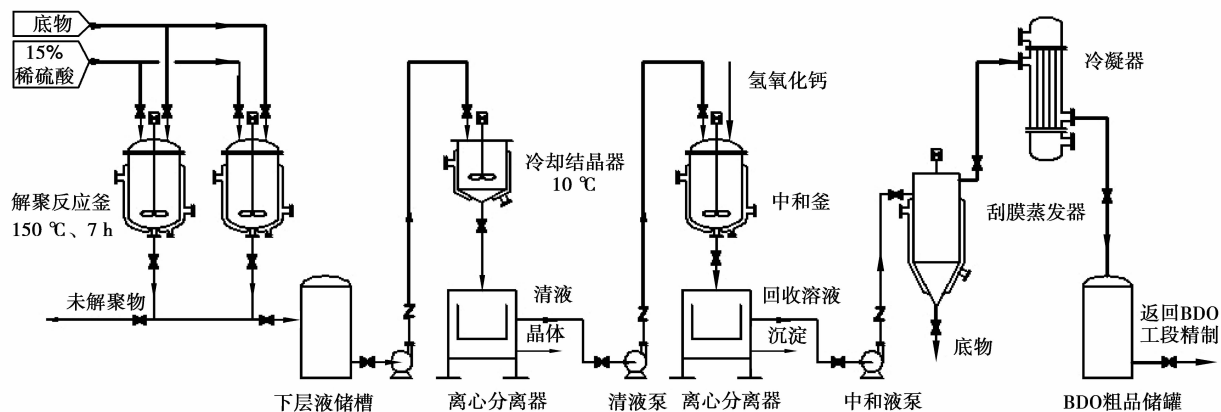


图 9 BDO 回收工艺流程图

3 经济评价

在当前 BDO 生产工艺中,底物流量约为 400 kg/h,生产时间按 8 000 h/a 计,BDO 的市场价约为 1.7 万元/t。回收率按 39.1% 计算,年回收 BDO 能达到 1 235 t。

根据初步工艺流程设计,此工艺过程需主体设备为低压反应釜、离心分离器各 2 个,冷却结晶器、中和釜、刮膜蒸发器、冷凝器、下层液储槽、BDO 粗品储槽各 1 个,上述设备总投资估价约为 174.8 万元。流动资金按固定资产的 25% 计算;总成本包括设备折旧费、维修费、生产成本费、管理费以及销售税金。年回收 BDO 的经济分析如表 2 所示。可得知,对底物进行回收 BDO 具有良好的经济效益。

表 2 年回收 BDO 经济分析 万元

项目	设备投资	流动资金	总成本	销售额	税金	利润
金额	174.8	43.7	347.4	2 105.8	836.9	921.5

4 结 语

针对 BDO 蒸馏底物的回收利用,笔者探索出了加压酸解解聚的工艺路线,硫酸质量分数为 15%、硫酸与底物的配料比为 1.3,反应温度为 150 ℃,反应时间 7 h,BDO 基于底物的回收率达 39.1%,回收工艺过程简单、易操作,年利润可达 921.5 万元。该工艺可以降低企业生产成本,减少环境污染,具有良好的经济和环保意义。

参考文献:

[1] 李瑞香,范春芳,白淑梅. 1,4-丁二醇的生产及应用[J]. 山西化工,2009,29(3):50-59.
LI RUI-XIANG, FAN CHUN-FANG, BAI SHU-MEI. The production and application of 1,4-butanediol [J]. Shanxi Chemical Industry, 2009, 29(3):50-59.

[2] 程惠明. 1,4-丁二醇的生产及其市场需求的发展[J]. 化学工业与工程技术,2005,26(6):46-48.
CHENG HUI-MING. Production and market demanding development of 1,4-butanediol [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2005, 26(6): 46-48.

[3] COOLEY S D, ARGANBRIGHT R P, BOWMAN W G, et al. Production of 1,4-butanediol; United States, 4032458[P]. 1977-06-28.

[4] LAMBRECHT W, THAETNER R, OHL K, et al. Verfahren zur herstellung von butandiol-1, 4; United

States, 248113 [P]. 1987-01-29.

[5] RUDOFF S, DETHOMAS W. Process and catalyst for preparing 1,4-butanediol; United States, 3950441[P]. 1976-04-13.

[6] BAER K, REISS W, SCHROEDER W, et al. Preparation of catalysts and their use for the hydrogenation of acetylene-alcohols; United States, 3479411 [P]. 1983-05-17.

[7] IGARASHI A, SATO S, TAKAHASHI R, et al. Dehydration of 1,4-butanediol over lanthanide oxides [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(5): 807-810.

[8] INOUE H, SATO S, TAKAHASHI R, et al. Dehydration of 1,4-butanediol over supported rare earth oxide catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 352(1-2):66-73.

[9] SATO S, TAKAHASHI R, KOBUNE M, et al. Dehydration of 1,4-butanediol over rare earth oxides [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 356(1): 64-71.

[10] 欧育湘,赵毅,韩廷解. 聚对苯二甲酸乙二醇酯回收技术现状及进展 [J]. 化工进展, 2010, 29(6): 1086-1090.
OU YU-XIANG, ZHAO YI, HAN TING-JIE. Status and recent developments of PET recovery technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(6):1086-1090.

[11] 胡宏纹. 有机化学:上册[M]. 2版. 北京:高等教育出版社,1990:314-315.

[12] 程丽敏. 加压水解法处理回收季戊四醇及母液[J]. 河南化工,2004(5):25-26.
CHENG LI-MIN. Treatment of recovered pentaerythrite or mother-liquor by hydrolysis under pressure [J]. Henan Chemical Industry, 2004(5): 25-26.

[13] 马恩忠. 正丁基-2-吡啶基醚的水解反应的分析[J]. 天津化工, 2004, 18(2): 34-35.
MA EN-ZHONG. Analysis of the hydrolysis reaction of n-butyl-2-pyridyl ether [J]. Tianjin Chemical Industry, 2004, 18(2): 34-35.

[14] KAPADIA R, BÖHLKE M, MAHER T J. Detection of γ -hydroxybutyrate in striatal microdialysates following peripheral 1,4-butanediol administration in rats[J]. Life Sciences, 2007, 80(11): 1046-1050.

[15] KANKAANPÄÄ A, LIUKKONEN R, ARINIEMI K. Determination of γ -hydroxybutyrate (GHB) and its precursors in blood and urine samples; a salting-out approach [J]. Forensic Science International, 2007, 170(2/3): 133-138.

[16] 刘志红,李彬,吴景武,等. 玩具珠中有害物质 1,4-丁二醇的气质联用快速测定 [J]. 中国卫生检验杂志,

2008, 18(10):1996-1997.

LIU ZHI-HONG, LI BIN, WU JING-WU, et al. Rapid determination of harmful 1, 4 - butanediol in toy beads by gas chromatography and mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(10): 1996-1997.

[17] 李光耀. 硝酸钾结晶器的主要类型及选择[J]. 化肥设

计, 2005, 43(4):22-25.

LI GUANG-YAO. Main types & selection for crystallizer of potassium nitrate[J]. Chemical Fertilizer Design, 2005, 43(4):22-25.

(编辑 张 莘)

(上接第 139 页)

[15] 简毅文, 江亿. 住宅室温模拟和实测数据的一致性分析[J]. 住宅科技, 2002, 23(7):3-5,27.

JIAN YI-WEN, JIANG YI. Comparison of indoor temperatures between simulation results and field measurements[J]. Housing Science, 2002, 23(7): 3-5, 27.

[16] 燕达, 谢晓娜, 宋芳婷, 等. 建筑环境设计模拟分析软件 DeST 第一讲建筑模拟技术与 DeST 发展简介[J]. 暖通空调, 2004, 34(7): 30-46.

YAN DA, XIE XIAO-NA, SONG FANG-TING, et al. Building environment design simulation software DeST (1): an overview of developments and information of building simulation and DeST[J]. Journal of Heating, Ventilating and Air Conditioning, 2004, 34(7): 30-46.

[17] 重庆市建设技术发展中心. DBJ 50-071—2007 居住建筑节能 65%设计标准[S]. 重庆: 重庆市城乡建设委员会, 2007.

[18] 中国建筑科学研究院, 重庆大学. JGJ 134—2001 夏热冬冷地区居住建筑节能设计标准[S]. 北京: 中华人民共和国建设部, 2001.

[19] 简毅文. 住宅热性能评价方法的研究[D]. 北京: 清华大学, 2003.

[20] 李晓锋, 朱颖心. 示踪气体浓度衰减法在民用建筑自然通风研究中的应用[J]. 暖通空调, 1997, 27(4): 7-10.

LI XIAO-FENG, ZHU YING-XIN. Natural ventilation study of a meeting room with the tracer gas technique[J]. Journal of Heating, Ventilating and Air Conditioning, 1997, 27(4): 7-10.

[21] VISITSACK S. An evaluation of the bioclimatic chart for choosing design strategies for a thermostatically-controlled residence in selected climates[D]. Texas: Texas A&M University, 2007.

(编辑 郑 洁)