

韩昊 吴文娟 范曼曼 等.丁醛液相加氢制丁醇的研究 [J].江西师范大学学报(自然科学版) 2023 47(5):471-476.

HAN Hao ,WU Wenjuan ,FAN Manman , et al. The study on liquid phase hydrogenation of butyraldehyde to butanol [J].Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science) 2023 47(5) : 471-476.

文章编号: 1000-5862(2023) 05-0471-06

丁醛液相加氢制丁醇的研究

韩 昊¹ 吴文娟^{2,3} 范曼曼^{2,3} 赖春波^{2,3} 谭慧玲^{2,3} 隋志军^{1*} 杨旭石^{2,3*}

(1.华东理工大学化工学院,上海 200237; 2.上海华谊集团中央研究院吴泾分院技术研究院,上海 200241;

3.上海煤基多联产工程技术研究中心,上海 200241)

摘要: 该文对丁醛加氢反应循环反应液质量与新进醛质量比(循环比)、丁醛质量浓度对应的转化率和反应速率的关系、2 级加氢反应转化率、尾气组成分析、丁醛液相杂质影响、水形成原因进行了实验研究.实验结果表明: 反应温度、丁醛入口质量浓度是影响加氢反应速率的重要因素; 在 160 ℃、2 级反应条件下,丁醛总转化率可达 99.60%; 在体系中的水会影响催化剂的稳定性,当在体系中水的质量分数达到 5.00% 以上时,催化剂会出现粉化现象.2 聚和 3 聚副产物对在体系中水的含量有明显的影响.

关键词: 丁醛; 液相加氢; 丁醇

中图分类号: O 622.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.05.05

0 引言

丁醇是一种不可或缺的化工原料,在生产邻苯二甲酸酯、二元酸酯、磷酸酯类增塑剂等方面使用频繁,可作为溶剂、脱水剂和萃取剂,具有广泛的工业用途和广阔的市场前景^[1-2].丁醛通常是丙烯与合成气经过氢甲酰化反应所生成的.根据原料相态的不同可分为气相加氢和液相加氢 2 种方式.

气相加氢方法的特点是反应条件温和、工业设备操作方便,但原料需要提前汽化、在反应过程中副产物较多、能耗较高^[3-4].目前在工业上气相丁醛加氢大多数使用铜系催化剂.气相加氢反应采用等温列管式反应器,反应过程一般采用多个固定床串联加氢.在反应过程中产生的热量一部分由氢气带走,另一部分由壳程的冷却水吸收^[5].

液相加氢方法是指液态醛类在适宜的温度和

压力条件下,在催化剂上与氢气发生反应生成醇类.该方法的特点是能耗低、生产能力大、产品的质量高,但需要较高的反应压力,设备的投资成本高,且受反应温度的影响较大.国外多数企业采用液相加氢方法^[6-8].液相加氢催化体系可以分为镍系、钨系、镍-铜系 3 种.其中,钨系的催化效果好但价格高昂;镍-铜双金属催化剂反应条件较为苛刻,但价格低廉,需要进一步研究;镍系催化剂具有活性高、反应温度低的特点,应用较为广泛.自 20 世纪 90 年代初以来,以镍为主要活性组分的醛类加氢催化剂的相关研究取得了有效的进展.

目前,丁醛气相加氢已开展相当充分的工作,工业化技术较成熟^[9-13],但丁醛液相加氢相关研究鲜见报道.相关资料仅对几种常见的工艺进行了介绍^[14].因此,本文对液相加氢方法进行了系统研究,使用商品化液相加氢催化剂进行工艺条件开发,对丁醛加氢反应的循环反应液质量与新进醛质量比

收稿日期: 2023-01-11

基金项目: 上海市科学技术委员会课题(22XD1431600) 和上海煤基多联产工程技术研究中心开放课题(GZKF-MJDLC-04 , GZKF-MJDLC-05) 资助项目.

通信作者: 隋志军(1974—),男,山东威海人,副教授,博士,主要从事丙烷脱氢反应催化剂开发、工业反应器的模拟研究. E-mail: zjsui@ecust.edu.cn

杨旭石(1982—),女,辽宁沈阳人,高级工程师,主要从事羰基合成方面的研究. E-mail: yangxushi@shhuayi.com

(循环比)、丁醛质量浓度对应的转化率和反应速率的关系、2 级加氢反应转化率、尾气组成分析、丁醛液相杂质影响、水形成原因方面进行实验研究。

1 丁醛液相加氢试验研究

1.1 丁醛加氢工艺背景情况

丁醛与氢气反应,发生的主反应及副反应如表

表 1 丁醛加氢相关反应方程式

反应类型	反应方程式	反应热/(kJ·mol ⁻¹)
主反应	$n\text{-C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2 = n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (正丁醇)	94.9
	$i\text{-C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2 = i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (异丁醇)	94.5
副反应	$2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (丁醛歧化 BUBU)	107.3
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (丁醛 3 聚)	119.6
	$2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (丁醛 2 聚)	27.9

表 2 国内丁醇生产企业所使用的加氢技术情况

序号	地区	生产厂家	加氢技术
1	山东	鲁西化工	气相加氢
2		烟台万华	
3		山东建兰	
4		东方化工	
5		齐鲁恒升	
6		兖矿国泰	
7		蓝帆化工	
8		利华益	
9		齐鲁二化	
10		山东诺奥	
11	江苏	扬子巴斯夫	气相加氢
12		江苏华昌	
13		南京惠生	
14	浙江	卫星石化	液相加氢
15	黑龙江	大庆石化	
16	宁夏	百川化学	
17	四川	四川石化	
18	广州	惠州中海壳牌	
19	天津	天津渤化	
20	吉林	吉林石化	
21	陕西	延长石油	
22	安徽	安庆炼化曙光	
23	广西	上海华谊	

从表 2 可以看出:国内大部分企业采用传统气

1 所示。

目前丁醛加氢主要有气相加氢和液相加氢 2 种工艺.国内 20 套丁醇装置均采用气相加氢工艺,催化剂为铜基催化剂,催化剂及工艺均实现国产化;液相加氢工艺国内有 3 套装置,催化剂为铜基或铜铬催化剂.国内主要丁醇生产企业所使用的加氢工艺如表 2 所示。

相加氢工艺;但由于原料液相丁醛需要先被加热汽化,在反应后气相的丁醇需经过冷凝成液态,从而增加了相变的能耗,因此国内新建装置均采用液相加氢技术,如广西壮族自治区的上海华谊丁醇装置采用的就是液相加氢工艺.目前,液相加氢有商品化催化剂供应,但鲜有丁醛液相加氢文献报道,因此关于液相加氢的一些关键因素还需重点研究。

1.2 丁醛液相加氢试验研究

1.2.1 小试加氢反应流程 丁醛液相加氢采用微反评价装置,将催化剂装入管式反应器内,通入氢气进行还原;以丁醇为溶剂,配置一定浓度的丁醛-丁醇溶液作为原料液;氢气与反应液从上而下通过催化剂床层,在反应液冷却后进行气液分离,取液相样和尾气分析组成,计算转化率和选择性.反应器管内径为 10 mm,长度为 97 mm,小试流程如图 1 所示。

1.2.2 实验仪器 液相加氢小试装置如图 2 所示.加氢催化剂采用了商品化的液相加氢催化剂,催化剂实物如图 3 所示.催化剂工艺参数及常规反应工况如表 3 所示。

表 3 液相加氢常用催化剂工艺参数

工艺条件	工艺参数	
	巴斯夫催化剂	国产催化剂
反应温度/℃	150	160
反应压力/MPaG	1.3	1.3
液时空速 LHSV(质量)/h ⁻¹	0.8	0.8
$n(\text{H}_2) : n(\text{丁醛})$	1.2:1.0	1.2:1.0

在催化剂供应商提供的常规反应温度 150 ~ 160 ℃、压力 1.3 MPaG、质量液时空速为 0.8 h⁻¹、H₂

:丁醛物质的量之比为1.2:1.0的条件下,采用微反装置对丁醛加氢进行了研究.

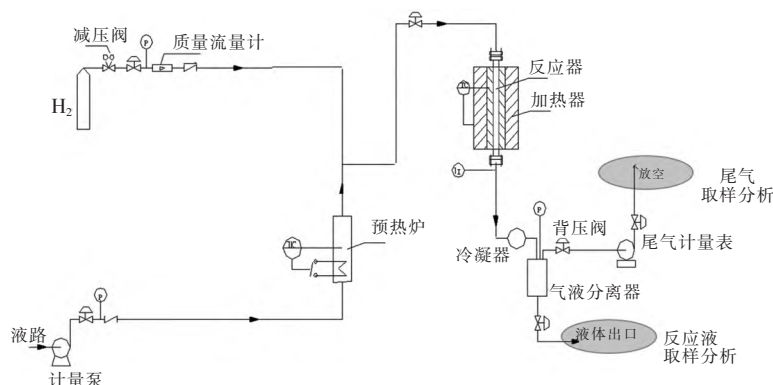


图1 丁醛加氢小试评价流程图



图2 丁醛加氢小试评价实物图



图3 丁醛加氢催化剂实物图

绝热床形式,反应热靠反应液外循环换热,控制绝热温升在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右.因此循环反应液质量与新鲜醛质量比(循环比)是关键参数,将直接影响换热效果,影响入口的丁醛浓度,也影响反应速率.

为研究循环比与绝热温升的关系,采用 ASPEN 程序对液相加氢过程进行了模拟计算,热力学方法采用 NRTL+SRK,反应器选择 Rstoic(化学计量反应器).液相加氢流程如图4所示.

在模拟计算过程中,通过调节第1加氢反应器液相循环量的大小,观察反应器绝热温升程度.循环比与绝热温升的关系如图5所示.

2 结果与讨论

2.1 循环反应液与新鲜醛质量比的研究

与气相加氢等温床反应形式不同,液相加氢为

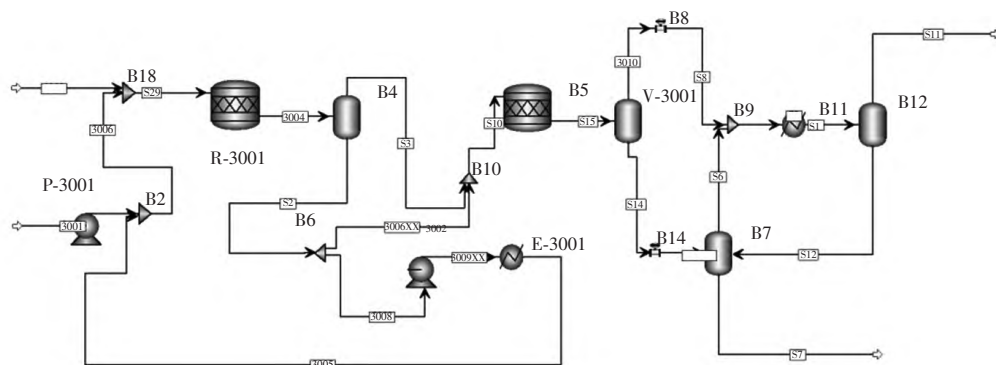


图4 液相加氢流程模拟

从图5可以看出:当循环比为30:1时,可保证第1加氢反应器绝热温升在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,保护催化剂在较长时间内发挥较高的性能,该比例也与工业装置的比例基本一致.

2.2 不同丁醛入口浓度对应的转化率和反应速率研究

上述分析表明循环比为30:1是合适的循环比例.在此循环比下,在不同转化率下对应的丁醛入口质量浓度不同,对应的转化率也有所不同.因此

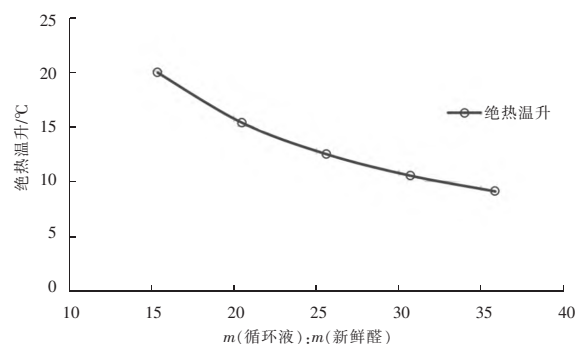


图5 循环比与绝热温升的关系

首先考察了不同丁醛质量浓度对应的转化率和反应速率的关系(见图6)。

从图6可知:随着丁醛入口质量浓度的降低,转化率逐渐降低;由于采用外循环换热,液相加氢反应器处于全混釜状态,使得丁醛不能彻底转化,因此在设计时,需考虑在全混釜后面加1级平推流反应器,将全混釜未转化的丁醛彻底转化。

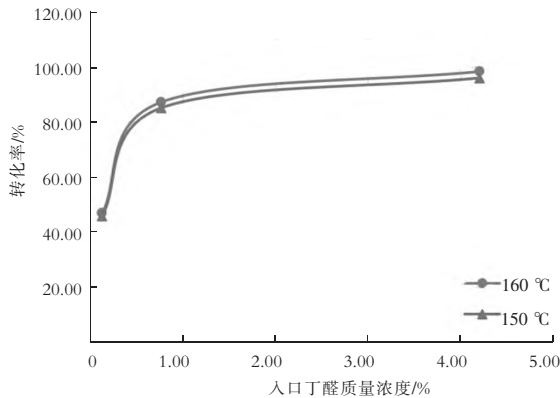


图6 不同丁醛入口质量浓度与转化率的关系

根据上述转化率、催化剂装填量,计算在不同丁醛入口质量浓度下的加氢反应速率,结果如图7所示。

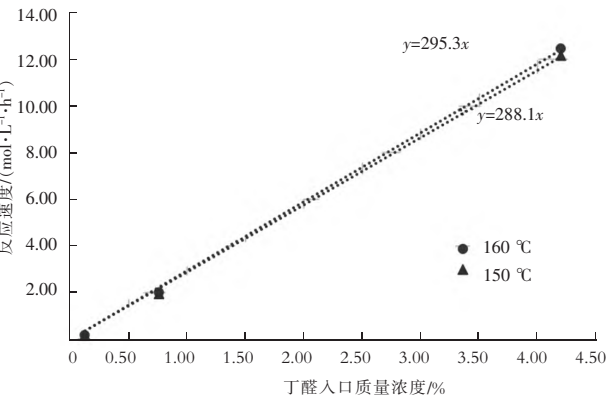


图7 不同丁醛入口浓度与反应速率的关系

从图7可以看出:转化率随丁醛入口质量浓度的降低而降低,反应速率与丁醛质量浓度呈线性关系,同时随着反应温度的升高,反应速率有所增加。

在试验中还发现,随着丁醛质量浓度降低,反应放热逐渐变小,入口与催化剂床层热点温度差值逐渐变小(见表4)。

表4 丁醛入口质量浓度与床层热点温差的关系

丁醛入口质量浓度/%	入口温度/℃	床层热点温差/℃
4.20	140	10
0.76	144	6
0.13	147	3

从表4可以看出:随着入口丁醛质量浓度的下降,入口与床层热点温度差逐渐降低,因此需要逐步提高入口温度。若设计多级加氢,则后端应考虑保留加热手段。

2.3 2级加氢反应转化率的研究

在上述研究中发现,由于外循环换热,所以液相加氢为全混釜反应形式,通过1级反应无法使丁醛完全反应。为使丁醛充分转化,需增加1级平推流反应器。通过小试试验,模拟了2级反应对转化率提高的效果,即将第1次加氢得到的反应液再次通入催化剂床层反应,模拟2级串联反应,获得2级反应转化率。表5和表6分别列出了在150 °C和160 °C下对应的2级反应的各级反应情况。

表5 1级单程反应数据(热点温度为150 °C) %

反应阶段	转化率(相对新鲜醛)	选择性
1级反应	96.6	99.50
2级反应	1.0	99.50
总转化	97.6	99.50

表6 1级单程反应数据(热点温度为160 °C) %

反应阶段	转化率(相对新鲜醛)	选择性
1级反应	98.5	99.50
2级反应	1.1	99.60
总转化	99.6	99.55

从表5和表6可以看出:经过2级反应,有利于丁醛的充分转化。另外,热点温度升高10 °C,总转化率可提高至99.60%,这说明在实际操作中,可将加氢反应温度作为调节转化率的重要手段。

2.4 丁醛液相加氢杂质影响研究

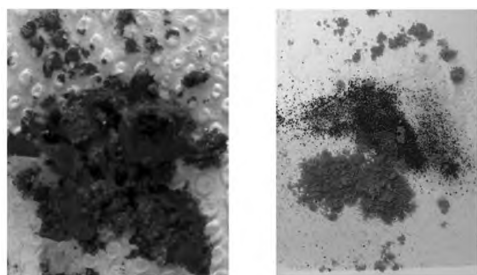
在实验中发现,在体系中的水含量对加氢催化剂的稳定性有重大影响。实验采用不同规格的丁醇配置加氢初始原料液,得到的反应液含有不同量的水,结果如表7所示。

表7 不同来源丁醇水含量及反应效果 %

试验编号	在丁醛中水的质量分数	反应液水的质量分数
1#	0.44	1.40
2#	0.05	0.25

实验发现: 1#试验在连续运行 3 h 后, 系统发生憋压现象, 在降温后将催化剂取出, 发现原来 20 目左右的小颗粒催化剂发生了粉化现象, 在与液体混合后成为泥状, 堵塞了过滤器, 使装置憋压。经分析, 此时在反应液中水的质量分数已达到 1.00% 左右。2#试验初始水含量较低, 经反应后催化剂没有发生粉化, 在反应结束时仍呈小颗粒状。此时在反应液中水的质量分数约为 0.25%。

从上面实验结果可知: 在反应体系中的水对液相加氢有重要影响。当在体系中水的质量分数为 0.30% 左右时, 对催化剂没有明显影响。该值与催化剂厂家所要求的水的质量分数 (<0.50%) 基本相同。因此, 在加氢前丁醛脱除轻组分的过程中, 需要严格控制丁醛产品的水含量。



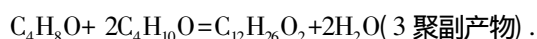
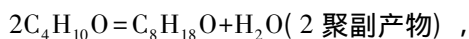
注: 左图采用 1#丁醇为溶剂, 右图采用 2#丁醇为溶剂。

图 8 反应完催化剂状态

2.5 水形成的原因分析

在反应体系中的水一部分来自加氢原料丁醛中的水, 该部分水在丁醛加氢前的脱轻塔中应尽可能脱除; 另一部分的水受副反应的影响。

经分析, 在反应过程中发生脱水的副产物主要有



在反应液中, 也检测到了这 2 种副产物的结构 (见图 9 和图 10)。丁醛加氢副产物生成情况如表 8 所示。

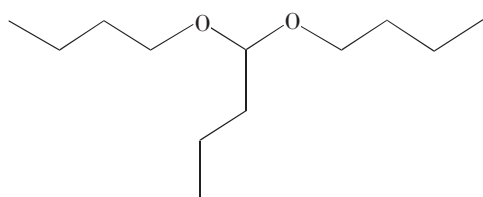


图 9 2 聚副产物

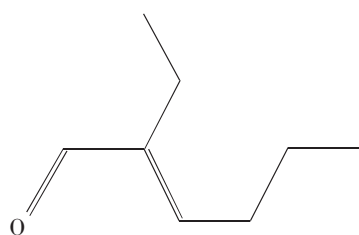


图 10 3 聚副产物

表 8 丁醛加氢副产物生成规律

反应时间/h	转化率/%	主要副产物含量/%
2	80.9	6.5
4	72.5	7.6
6	65.5	9.4

尤其对于 3 聚副产物来说, 1 mol 3 聚物会生成 2 mol 的水。在发生粉化的反应体系中, 该副产物的含量逐渐增加, 使得反应体系的水含量增加, 最终使得催化剂发生粉化。因此, 在加氢反应过程中, 需严格控制反应体系水的质量分数不超过 0.50%, 同时重点关注该副产物的生成情况。

3 结论

1) 对丁醛液相加氢的反应规律进行研究, 发现反应温度、丁醛入口质量浓度是影响加氢反应速率的重要因素, 推导出液相加氢反应动力学方程;

2) 采用 2 级反应可提高丁醛的转化率, 在热点温度为 160 °C 条件下, 总转化率可达 99.60%;

3) 在体系中的水对催化剂稳定性有重要影响, 当反应体系中水的质量分数达到 5.00% 以上时, 催化剂会发生粉化现象; 在反应体系中的 2 聚和 3 聚副产物是影响体系水含量的重要因素, 在反应过程中需要重点关注。

4 参考文献

- [1] 兰春铭, 王旭. 国内正丁醇供需分析及技术进展 [J]. 化学工业, 2022, 40(1): 75-80.
- [2] 丁国荣, 孟博, 陈荣莉, 等. 丁醇市场分析及预测 [J]. 化学工业, 2016, 34(4): 37-40.
- [3] 赵媛媛, 王丽敏, 朱彤, 等. 丁醛加氢催化剂活性探究 [J]. 天津化工, 2021, 35(6): 34-37.

- [4] WU Zhenwei ,CHIN Y.Catalytic pathways and mechanistic consequences of water during vapor phase hydrogenation of butanal on Ru/SiO₂ [J]. Journal of Catalysis ,2021 , 393(1) : 429-443.
- [5] 殷玉圣.丁醛气相加氢制丁醇催化剂的研究 [D].上海:华东理工大学,2012.
- [6] 袁冰冰.正丁醛加氢反应影响因素浅析 [J].石化技术 , 2016 23(7) : 13-18.
- [7] SHELDON R A. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art [J]. Green Chemistry , 2005 , 7(5) : 267-278.
- [8] KHALDAROY N K ,KHALDAROV N K ,EGEMBERDIYEVA S Z ,et al. Liquid-phase hydrogenation of butyl aldehyde promoted on skeletal nickel catalysts [J]. Catalysis Communications ,2021 ,161: 106362.
- [9] 张海涛,张欣荣,房鼎业.丁醛加氢制丁醇反应器的数学模拟 [J].华东理工大学学报(自然科学版),2005 , 31(1) : 5-8.
- [10] 王毅,王蕾.固定床丁醛气相加氢反应器工艺模拟与设计 [J].能源化工,2016 27(6) : 10-16.
- [11] 苗潇文.丁醇装置丁醛气相加氢反应影响因素及对策 [J].山东化工,2015 44(12) : 81-83.
- [12] 聂增来.膦化合物对加氢催化剂的影响 [J].齐鲁石油化工,2003 31(3) : 218-220.
- [13] 孙中华.丁醛气相加氢催化剂的研究及工业应用 [J].化学工业与工程技术,2010 31(1) : 9-12.
- [14] 彭建林,王源平.丁辛醇液相循环改性铈法专利技术 [J].化工文摘,2004(6) : 39-40.

The Study on Liquid Phase Hydrogenation of Butyraldehyde to Butanol

HAN Hao¹, WU Wenjuan^{2,3}, FAN Manman^{2,3}, LAI Chunbo^{2,3}, TAN Huiling^{2,3}, SUI Zhijun^{1*}, YANG Xushi^{2,3*}

(1.School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2.Technical Research Institute of Wujing Branch of Academia Sinica, Shanghai Huayi Group, Shanghai 200241, China; 3.Shanghai Coal Based Multi Generation Engineering Technology Research Center, Shanghai 200241, China)

Abstract: In this paper, two different catalysts are used to produce butanol by butyraldehyde liquid hydrogenation. And the relationship between the mass of the reaction solution/the mass of the new aldehyde (cycle ratio) of the butyraldehyde hydrogenation cycle, the conversion rate and reaction rate corresponding to different concentrations, the conversion rate of the two-stage hydrogenation reaction, the analysis of tail gas composition, the influence of butyraldehyde liquid phase impurities, and the causes of water formation are experimentally studied. The experimental results show that the reaction temperature and butyraldehyde inlet concentration are important factors affecting the hydrogenation reaction rate. Under the condition of 160 °C, the total conversion rate of butyraldehyde can reach 99.6%. The water in the system affects the stability of the catalyst, and when the content is 5% or more, the catalyst is pulverized, and the dimer and trimer by-products have a significant effect on the water content in the system.

Key words: butyraldehyde; liquid-phase hydrogenation; butanol

(责任编辑: 刘显亮)