

四甲基环丁二醇生产工艺

1 背景及意义

2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(CBDO)是一种重要的二醇聚酯单体，主要用于生产高性能聚酯材料，在共聚酯中加入 CBDO 可显著提高聚酯性能，如提高耐温性、透明度、耐化学性、抗冲击强度等。伊士曼化工公司成功开发了以 CBDO 为单体的共聚酯，并命名为 Tritan 共聚酯，也是近年来最为成功的聚合物产品。目前，全球仅有伊士曼化工一家公司能大规模生产 CBDO 二元醇单体，且 CBDO 概不外售，仅向市场供应后续的 Tritan 共聚酯产品以赚取超额利润。

截止到 2019 年，国内 PET 聚酯产能已达到了 5200 多万吨，聚酯行业趋于饱和，随着聚酯产能的不断增大，聚酯产品已进入了拼成本的时期，国内的聚酯产业亟需进行转型升级。聚酯产品用途扩展、聚酯产品差别化生产以及高端特种聚酯产品是未来聚酯产业的发展方向，而 CBDO 单体是特种聚酯生产不可或缺的原料。因此，亟需进行 CBDO 高效生产技术的开发，一方面可打破国外公司对高端聚酯的垄断；另一方面可为国内高端聚酯的生产提供必要的原料单体，提升聚酯产品的高质量发展。

2 技术创新

(1) 异丁酸酐 (ANIB) 热裂解制备二甲基乙烯酮 (DMK)

二甲基乙烯酮(DMK)是制备 CBDO 最为关键的中间体,它是由异丁酸酐(ANIB)或异丁酸(AIB)热裂解制备。目前关于 DMK 制备工艺的研究较少,且原料的转化率和 DMK 的摩尔收率均不高。热裂解过程不但和所采用的原料种类有关,还受热解温度、分压、接触时间、催化剂以及热解反应器类型的影响,具有较大的改进空间。课题组根据前述研究结果与分析,采用异丁酸酐为原料制备 DMK,转化率高,选择性好,产品收率高,工艺简单。

本工艺在反应温度 400-500℃,反应时间在 0-1s 的条件下,ANIB 的转化率为 65-70%,选择性在 86-92%,未反应异丁酸酐分离后回用。采用新型激冷与吸收剂,可有效提高产品收率以及解决下一步反应溶剂问题。

(2) DMK 二聚制四甲基环丁二酮(TMCB)

目前,已经筛选出了适用于 DMK 二聚的溶剂、引发剂、助引发剂及络合剂等。

(3) TMCB 负载镍基催化剂加氢生成 CBDO

本项目使用自制的负载型骨架镍催化剂,通过 TMCB 一步加氢制备 CBDO 考察了反应的温度、压力、氢酮比和液体空速对加氢反应的影响。实验结果表明,在加氢反应过程中,负载型骨架镍催化剂可起到良好的催化作用,在反应温度为 170℃,反应压力为 4MPa,氢酮比为 400,空速为 0.8h⁻¹时,TMCB 转化率可达到 85%,选择性可达到 99.8%。同时,负载型骨架镍催化剂具有良好的稳定性,经过 240h 后,催化剂的反应性能未发生明显变化。

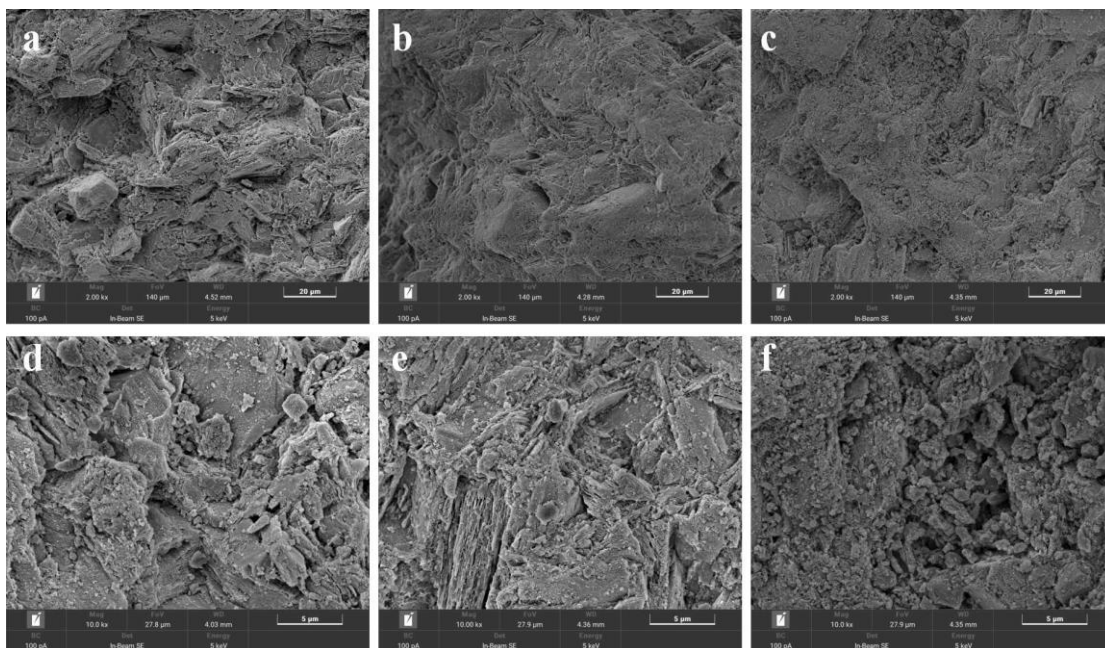


图 1 课题组所开发的镍基加氢催化剂

3 推广应用

目前正与河南、山东等化工公司洽谈中试及产业化合作事宜。

4 联系方式

联系人：靳海波教授

联系电话：18618229069

邮箱：jinhaibo@bipt.edu.cn