

1,4-丁炔二醇(BYD)净化核心技术综述

李 纲

中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司, 宁夏 银川

收稿日期: 2026年4月20日; 录用日期: 2026年6月24日; 发布日期: 2026年7月2日

摘 要

1,4-丁炔二醇的工业纯化正面临多重制约——如何选择合适的工艺路线、如何突破现有瓶颈, 仍是业内关注的核心问题。文章以精馏、离子交换、吸附和膜分离四种主流净化方案为研究对象, 从作用机制、脱除对象、性能特点、现存难点及工业应用程度角度, 比较了各自的特点, 并结合典型研究梳理了各项技术当前所处的阶段。在多技术耦合方向上, 文章回顾了近年来工艺集成领域的进展, 同时对接南京工业大学膜科学技术研究所的前期工作, 分析膜分离在这一特定体系中的突破可能。从整体上看, 精馏凭借成熟稳定的优势, 在现阶段工业生产中仍然占据主导; 但四种技术均有各自难以克服的短板, 相关工艺优化和新材料开发也在同步向前推进。未来要实现高效、高纯净化, 仍需多种技术及其集成方案协同发力, 多技术耦合已成为该领域的一个基本走向。

关键词

1,4-丁炔二醇, 净化, 精馏, 离子交换, 吸附, 膜分离

Review of Core Technologies for 1,4-Butynediol (BYD) Purification

Gang Li

SINOPEC Great Wall Energy and Chemical (Ningxia) CO., Ltd., Yinchuan Ningxia

Received: April 20, 2026; accepted: June 24, 2026; published: July 2, 2026

Abstract

The industrial purification of 1,4-butynediol is confronted with multiple constraints—how to select a suitable route and how to break through existing bottlenecks remain central concerns. This work examines four mainstream purification schemes: distillation, ion exchange, adsorption, and membrane

separation. A comparison is drawn across their separation mechanisms, target impurities, performance characteristics, persistent limitations, and levels of industrial adoption, with representative studies used to clarify the current development stage of each technology. In the direction of multi-technology coupling, recent advances in process integration are reviewed, and previous findings from the Membrane Science and Technology Research Institute of Nanjing Tech University are incorporated to assess the potential breakthrough of membrane separation in this specific system. Overall, distillation still dominates current industrial practice owing to its maturity and reliability; however, each of the four technologies has its own shortcomings that are difficult to overcome, while process optimization and the development of new materials continue to progress in parallel. To achieve efficient and high-purity purification in the future, collaborative efforts from multiple technologies and their integrated solutions will still be required, and multi-technology coupling has become a fundamental trend in this field.

Keywords

1,4-Butynediol, Purification, Distillation, Ion Exchange, Adsorption, Membrane Separation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1,4-丁炔二醇(BYD)在产业链中处于枢纽位置,是1,4-丁二醇以及四氢呋喃、 γ -丁内酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等下游产品的核心中间体,其产业链条贯穿医药、化工和纺织业等行业[1][2]。

国内BYD生产目前以炔醛法为主,即乙炔和甲醛在铜铋催化剂体系下反应,先得到1,4-丁炔二醇,再通过加氢制得1,4-丁二醇[3]-[5]。这条路线虽已工业化运行多年,但粗产物中残留的杂质始终是一个棘手的难题。铜、铋、铝等金属组分,硫、磷、硅等非金属组分,低聚物[6]以及副产的水、甲醇、甲醛等有机物组分[7]-[9]在一个溶液体系中并存,对下游加氢工序产生多方面影响。这些杂质不仅会降低BDO产品纯度,而且甲醇、甲醛可使催化剂发生不可逆中毒,金属离子占据活性中心,低聚物则堵住催化剂孔道;多种因素叠加,最终表现为反应效率下降、催化剂寿命缩短,产品质量和生产效益均受到严重制约。胡必田等[10]早期的一项研究给出了直观结论:在丁炔二醇浓度为1.10 mol/L、温度110℃、压力1.6 MPa条件下,甲醇含量从0.5%升至2.5%时,产物浓度即从0.9 mol/L左右降至约0.3 mol/L。该实验虽基于模拟体系,未考虑工业料液中多杂质共存的复杂情况,但已充分说明微量组分对加氢过程的显著影响。因此,对1,4-丁炔二醇粗品进行高效净化并非锦上添花,而是保证全流程稳定运行的基本前提。

本文以Web of Science、Elsevier、CNKI及Derwent专利数据库为主要检索源,覆盖*AICHE Journal*、*Journal of Membrane Science*、*Separation and Purification Technology*等国际化工与分离领域重要期刊,选取近二十年文献并兼顾早期奠基性工作,重点纳入具有工业化可行性和数据可重复性的研究,同时追踪了近3~5年功能膜、新型吸附树脂及耦合工艺的前沿成果,力求使评述兼具工程参考价值和前瞻性。

目前,BYD净化的核心技术大体分为精馏、离子交换、吸附和膜分离四类,其中精馏在工业装置中应用最广。本文对这四类技术及集成工艺进行了梳理,并特别结合南京工业大学膜科学技术研究所陶瓷膜制备、表面改性、膜污染控制和工艺优化方面的长期积累,探讨了膜分离技术在BYD净化中的潜力和推进路径,希望能为该领域的研发和工程实践提供参考。

2. 炔醛法合成 1,4-丁炔二醇(BYD)

2.1. 催化体系

应用炔醛法的催化体系, 主要可根据其存在形式分为负载型与非负载型[11][12]。常见的催化体系主要包括负载于特定载体上的氧化铜-铜、铜-铋组分, 以及天然或人工合成的孔雀石型(碱式碳酸铜)催化剂等[13]。近年来, 国际上有众多研究对高稳定性、低粉末流失的铜基催化剂进行改进, 包括分级孔结构孔雀石催化剂、Cu 基/介孔载体催化剂等, 从源头降低杂质带入量[14][15]。

2.2. 合成反应机理

炔醛法合成 BYD 是在较温和的条件下(约 90℃、0.1 MPa), 借助铜基催化剂使乙炔与甲醛发生连续亲核加成反应[16]。其普遍认可的反应机理为: 催化剂前驱体在体系中转化为有活性的乙炔亚铜物种, 随后乙炔和甲醛在活性位上吸附反应, 生成丙炔醇中间体, 再与另一分子甲醛加成, 最终得到 1,4-丁炔二醇[4], 反应机理如图 1 所示。

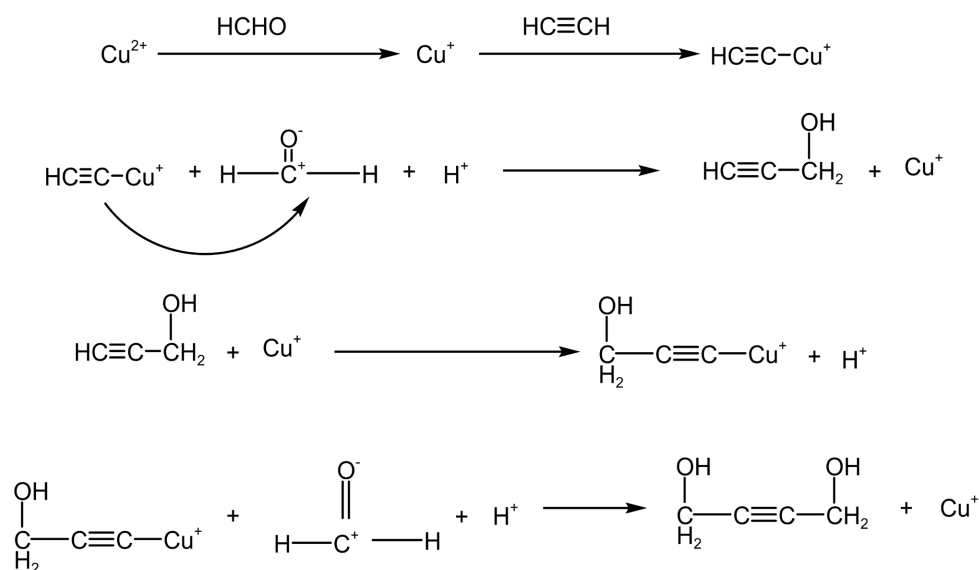


Figure 1. Mechanism of the alkynalization reaction [4]

图 1. 炔醛化反应机理[4]

2.3. 杂质来源与危害分析

顺着这条合成路线和所用的催化体系往回追溯, BYD 粗品里夹带的杂质主要来自三条渠道: 一是未彻底分离的催化剂组分, 包括铜、铋、铝这类金属离子和硫、磷、硅等非金属离子; 二是投入过量的原料, 甲醛、乙炔和溶剂都有残留; 三是副反应生成的物质, 例如炔醇低聚物、水、甲醇等。几类杂质在同一个溶液体系里混在一起, 不仅影响 BYD 本身的纯度, 对加氢工段的冲击更是复合式的: 甲醇与甲醛会导致催化剂发生不可逆中毒[17], 金属离子会覆盖催化剂的活性位点[18], 而低聚物则会堵塞催化剂孔道[19]。上述多种失活机制相互交织, 共同导致加氢效率下降, 并显著缩短了催化剂的使用寿命。

因此, 针对不同杂质的化学特性匹配相应的净化手段以实现深度脱除, 是保障整条生产线稳定运行的关键。然而, 现有文献多聚焦于单一杂质的影响, 对多种杂质共存时的协同毒害机制尚缺乏深入探讨, 这在一定程度上解释了实验室研究结果与工业现场实际失效状况之间存在偏差的原因。

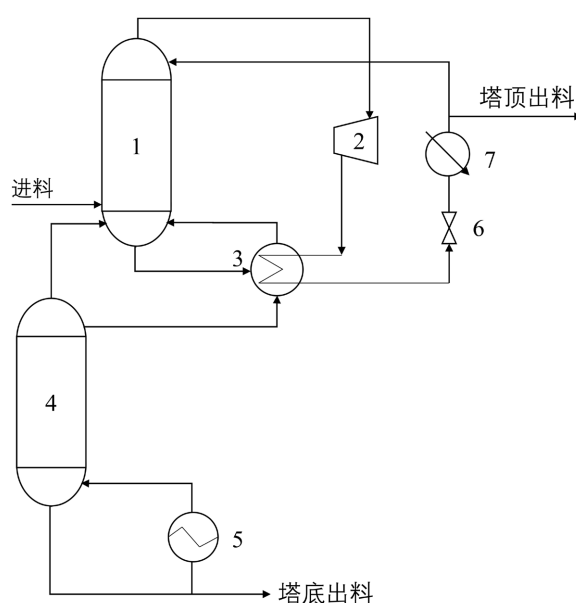
3.1,4-丁炔二醇(BYD)核心净化技术

3.1. 精馏技术

精馏之所以能够实现分离，其根本原因在于混合物中各组分的饱和蒸气压存在差异。通过在系统内反复进行部分汽化和部分冷凝，挥发度不同的物质便得以逐步分离。具体到 BYD 体系，精馏过程主要针对的是比 BYD 更易挥发的轻组分有机物，如甲醛、甲醇等；同时，该过程也能带走部分可挥发的盐类，从而达到提纯的目的[20][21]。精馏工艺的优势体现在操作稳定性好、设备连续运行周期长以及单位能耗可控等方面[22]，这几个优点让它成了当前 BYD 净化领域用得最广的方法。但精馏也有它回避不了的短板——能不能分开完全取决于相对挥发度，若遇上挥发度和 BYD 相差不多，甚至更低的杂质，则不能再继续脱除。

为进一步提升精馏效率，工业界与学术界均进行了大量深入的研究与探索。一个思路是将气提单元串在精馏塔前面，强化对甲醇和甲醛的脱除能力[23]。另一个做法是在操作参数上做精细文章，在脱轻组分的同时兼顾一部分脱盐效果，并且能维持较好的长周期运行稳定性[19]。在节能降耗方面，有研究尝试将分割式热泵精馏技术引入 BYD-水-甲醛-甲醇多组分体系。稳态模拟结果表明，与传统流程相比，该技术可显著降低综合能耗[8]。然而，目前该工艺的研究仅停留在稳态模拟阶段，尚无法精准预测实际运行中的动态变化，后续仍需开展实验室试验与工程化验证。近些年的综述性文献对先进蒸馏工艺做了比较全面的回顾，也讨论了蒸馏这项传统技术眼下面临的挑战和可能的出路，这些讨论对 BYD 精馏的进一步改进提供了可借鉴的思路[24]。

分割式热泵精馏的核心在于能量集成利用。塔顶气相经压缩升温后作为塔釜液化的热源，同时自身冷凝；冷凝液分离后，部分轻组分回流，部分采出；塔釜液经换热后一部分气化回流，另一部分送往下游提纯塔，通过优化后续塔的回流比，可得到满足加氢要求的 BYD 溶液[8]，其工艺流程如图 2 所示。



1-上塔; 2-压缩机; 3-上塔再沸器; 4-下塔;
5-下塔再沸器; 6-节流阀; 7-冷凝器

Figure 2. Process flow of split-type heat pump distillation [8]
图 2. 分割式热泵精馏工艺流程[8]

3.2. 离子交换技术

离子交换技术以离子交换树脂作为核心分离介质,实现 BYD 的提纯。离子交换树脂属于具备三维网状空间结构的不溶性高分子材料,阳离子交换树脂上的酸性基团可解离出 H^+ ,与溶液中阳离子进行交换;阴离子树脂上的碱性基团解离出 OH^- ,与阴离子交换[7] [25],从而达到脱除 BYD 生产工艺中产生的各类离子杂质的目的。该技术具有工艺简便、生产条件温和、运行成本可控及技术成熟度高等优势[26]。但在一些应用场景下,离子脱除深度仍不够理想,树脂需要周期性再生增加了运行成本,再生过程中还可能威胁精密设备的安全。

从已经公开的案例来看,离子交换技术在 BYD 净化上确实发挥了实际作用。刘伟刚[26]将该技术应用于 BYD 溶液的脱铜与脱除二氧化硅,使 BDO 产品合格率提高 11.99%,优级率大幅提升 144.98%,成效显著。然而,该研究未深入探讨树脂在长期使用中可能面临的溶胀、破碎及交换容量衰减等问题。这些隐患在实验室条件下难以暴露,却往往是工程现场最致命的瓶颈。李纲等[7]的研究数据同样优异,阴阳离子去除率均达 99.5% 以上,但对于树脂的再生周期、再生效率能维持几个周期,以及长期使用后催化剂寿命受不受影响,文中着墨不多。此外,郭为磊等[27]开发的树脂净化剂虽在连续运转 30 个周期后抗压碎力仍保持在 7.6 N 以上,展现出良好的机械强度,但其评价仍显局限。对于工业化运行更为关注的污染物累积趋势、选择性衰减斜率及再生效率随周期的变化等核心指标,目前尚缺乏系统的数据支撑。

3.3. 膜分离技术

膜分离技术是利用膜的选择透过性,在分子水平上对混合物进行选择分离的技术。根据孔径大小的不同,主要可分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)等不同类型。目前微滤(MF)和超滤(UF)技术已在 BYD 净化中获得实际应用。该技术可对 BYD 溶液中的有机物及离子进行脱除,且采用超滤膜时可高效脱除产品中的悬浮固体(SS)、浊度等杂质[28],具有产品回收率高、滤液中杂质截留效率优异、滤液高精度采出等特点[29]。

膜污染是制约该技术规模化推广的主要障碍。宋锋[28]对 BYD 超滤过程中膜阻力的分析表明,总阻力由膜自身阻力、浓差极化层阻力和污染沉积层阻力构成,其中膜材料固有阻力占主导;过高的操作压力和过低的膜面流速会加剧浓差极化、加快污染层形成,因此优化工艺条件对延缓污染有重要意义,但该工作对污染物成分和关键工艺因素的讨论还有待深入。

南京工业大学膜科学技术研究所在陶瓷膜材料、表面改性及膜污染控制等方面有大量积累,可为突破 BYD 膜分离净化瓶颈提供直接支持。李秀秀等[30]利用正辛基三乙氧基硅烷接枝实现了 Al_2O_3 和 SiC 微滤膜的疏水调控,改性后 SiC 膜稳态通量显著提升,反冲清洗效果良好;但目前在含复杂聚合物和胶体的工业 BYD 料液中,其长期稳定性仍需检验。李文等[31]针对糖汁清液体系的超滤污染,明确了污染物核心成分并开发了三步清洗法,通量恢复率达 95.5% 以上,但 BYD 体系的污染物构成与之存在较大差异,直接移植应用需要进一步评估。

在工艺应用方面,杨刚等[32]设计了一套逻辑清晰的多级膜组合工艺:先通过粗滤截留大颗粒,再利用有机膜脱除悬浮物与色度,最后经超滤实现深度净化。运行指标显示,该方案的产品回收率可达 99.9% 以上,分离效果显著。然而,该研究目前尚缺乏长周期连续运行的实验数据,针对膜污染随时间的累积规律、通量衰减斜率以及稳态运行下的最佳清洗周期等关键工程参数,仍缺乏充分的数据支撑。

近年来,二维材料膜领域的研究取得了显著进展。Zhu 等[33]通过将刻蚀后的 MXene 纳米片嵌入氧化石墨烯(GO)膜层间,实现了膜稳定性与透水性的同步提升,其水渗透率达到 $88.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。密度泛函理论(DFT)计算表明,这一性能的提升主要归因于 MXene 所具有的高结合能。Zhao 等[34]在一篇综述中也给出了一条比较清晰的判断:二维纳米通道中的层间距精细调控和异质结构设计,是实现高选择

性离子传输的核心手段。这些研究虽然主要围绕水处理展开，但其中通过纳米通道工程来调配渗透性与选择性、借助表面电荷调控来压制膜污染的思路，对开发 BYD 净化专用的膜材料，具有直接的参考价值。

3.4. 吸附技术

吸附技术以吸附树脂为功能材料，该材料是一类具有多孔立体结构的高分子聚合物[35]，可对 BYD 溶液中的离子及有机物进行选择性吸附。该技术可实现对铜离子的深度脱除，以避免现有技术除铜不净的问题，且吸附过程对 BYD 本身无影响。其主要局限在于吸附树脂需定期再生处理，影响装置的连续运行效率。

丁保玉[36]选用孔径为 20~50 纳米的螯合树脂 CH-90 作为吸附介质，在高效吸附 BYD 溶液中铜离子的同时，不影响溶剂 1,4-丁炔二醇的品质，且铜离子去除效率优异，可使处理后溶液中铜离子浓度低于 0.02 mg/L，实现了铜离子的超深度脱除，可充分保障后续加氢催化剂的运行安全，但该研究仅关注铜离子脱除效果，未考察树脂对其他金属离子的选择性、吸附动力学及工业料液中的竞争吸附影响。目前，吸附技术主要与其他净化技术联用，作为 BYD 精制的末端把关工序，实现痕量金属杂质的深度脱除。

多孔框架材料在近几年的吸附研究中是一个比较活跃的板块，其中金属有机框架(MOFs)与共价有机框架(COFs)在选择性吸附方面取得了显著进展。例如，Wahed 等[37]报道的 MOF-iVOF 复合材料，可在 15 分钟内实现目标金属离子去除率超 99%，饱和吸附容量逾 1000 mg/g。此外，将多孔有机聚合物与螯合剂偶联，也被证实能在同一体系内同步高效脱除多种重金属。若将 MOF 或 COF 的高吸附容量与聚合物基体的加工便利性相结合，构建复合吸附材料，有望突破传统树脂在选择性、饱和容量及再生效率等方面的瓶颈。然而，也应辩证地看待，COF 基吸附剂整体还处于比较早期的研发阶段，合成路径复杂及结晶度难以精准调控，仍是制约其规模化应用的主要障碍[38]。

3.5. 组合工艺

任何单一技术都有其作用范围的边界。鉴于 BYD 粗品中杂质的种类与性质跨度极大，仅依靠单一手段难以实现彻底净化。因此，将不同单元操作按特定逻辑串联，形成功能互补的集成工艺，已成为该领域发展的必然趋势。以膜分离与吸附的组合为例，膜单元凭借高通量优势进行粗分离，截留大部分杂质；吸附单元则作为后续精制工序，深度脱除透过液中残留的特定杂质(尤其是痕量金属)。两者在脱除对象上形成了完美的优势互补。

有研究者提出了“预处理 - 膜过滤 - 吸附”的三段式集成工艺[39]：先通过简单预处理降低浊度和色度，保护膜组件；膜系统作为主分离环节截留悬浮物、胶体和大分子；最后用吸附树脂捕获残留的离子杂质。该方案目前仍停留在流程设计阶段，缺少工业规模的连续运行数据和经济性评估。

若整合南京工业大学膜科学技术研究所的现有成果，可构想出一条更为完整的工艺路线：精馏预提纯 - 抗污染陶瓷膜超滤 - 离子交换/吸附深度精制。在该路线中，精馏单元优先脱除甲醇、甲醛等轻组分；疏水改性陶瓷超滤膜随后截留低聚物、胶体及悬浮固体；最后由离子交换与吸附单元联合，将离子杂质降至极低水平。整条路线形成了“轻组分脱除 - 大分子杂质截留 - 离子深度精制”的三级递进结构，不仅实现了对 BYD 粗品中各类杂质的全面覆盖，也能更好地满足高端 BDO 产品对原料纯度的苛刻要求。尽管该方向极具应用前景，但在工程实践中将几套不同步的系统协调好，实际难度非常大。

3.6. 技术对比

表 1 对 BYD 净化四种技术分离原理、目标污染物、核心优劣势、应用现状及典型性能指标进行了综合性对比。

Table 1. Comparison of BYD purification technologies
表 1. BYD 净化技术对比

	精馏技术	离子交换技术	膜分离技术	吸附技术
分离原理	各组分挥发度差异	离子交换树脂功能基团的 H^+/OH^- 与溶液中阴阳离子交换	膜的选择透过性	基于吸附树脂的多孔结构与表面作用, 对特定杂质实现选择性吸附
目标污染物	甲醛、甲醇等有机物及部分盐类	铜、铋等金属阳离子及硫、硅等非金属阴离子	有机物、离子、悬浮固体(SS)、浊度及色度	铜离子为主的特定金属离子及部分有机物
核心优势	流程简单、脱除效果稳定、能耗低	生产条件温和、技术成熟	回收率高、采出精度高	可实现痕量金属离子超深度脱除, 选择性强, 对 BYD 产品无影响
局限性	难以深度脱除非挥发性杂质	树脂需反复再生、部分复杂体系脱除深度不足	膜污染与清洗难题, 维护成本较高	树脂需周期性再生、连续运行效率受限
应用现状	工业应用最广泛, 是 BYD 净化的主流核心技术	成熟应用于溶液中离子脱除场景	微滤(MF)、超滤(UF)技术已经在实际工业中应用	广泛应用于 1,4-丁炔二醇溶液中铜离子的深度脱除工业场景, 多作为末端精制工序
典型性能指标	轻组分脱除效果稳定, 能耗因所采用的具体工艺流程而有显著差异	阴阳离子去除率可达 99.5% 以上	产品回收率可达 99.9% 以上; 膜通量与操作条件密切相关	处理后铜离子浓度可低于 0.02 mg/L

4. “精馏 - 膜 - 吸附/离交” 集成工艺

这套组合工艺的出发点是：让不同类型的分离单元去处理各自最擅长的杂质类别，形成一个逐级递进的净化路线，尽量覆盖 BYD 粗品中性质悬殊的各类杂质。路线的结构可以概括为“预提纯 - 精分离 - 深度精制”三步串联：精馏首当其冲，负责轻组分的大规模脱除；膜分离居中，承担大分子和胶体的截留；离子交换和吸附收尾，对残余离子进行把关。

具体的流程走向大致为：BYD 粗液先经过保安过滤器，拦截大颗粒杂质以保护后续设备；接着进入分割式热泵精馏塔，脱除甲醛、甲醇、水以及部分受热可挥发的盐类。塔底出来的料液在降温并将 pH 值调至 6 到 8 的区间后，进入疏水改性陶瓷超滤膜单元。这一步的主要拦截对象是低聚物、胶体、悬浮固体和呈色物质。膜透过液随后进入串联的离子交换柱和螯合吸附柱系统，将铜、铋等金属离子和硫、硅等非金属离子的浓度降至极低水平。经过这几道处理，得到的 BYD 溶液通常就可以满足加氢工段对进料纯度的要求。集成流程的示意参见图 3。

从各单元在系统中的功能定位来看，前置保安过滤器主要发挥保护作用，防止机械杂物划伤或堵塞后续设备。精馏塔承担轻组分脱除的主力任务，这项技术在工业上运行时间最长，操作稳定，能耗适中。膜分离单元能够在不发生相变的前提下，精细截留大分子与胶体物质，从而显著降低后续树脂塔的运行负荷，并有望减少其再生频率。末端的离子交换和吸附是最后的防线，专门针对痕量级离子杂质进行深

度脱除。在物料输送与能量利用方面，流程设计充分利用设备间的位差与压差实现物料自流，以降低输送泵能耗；能量系统则主要依托热泵精馏的梯级热量循环，预计综合能耗将低于传统工艺。

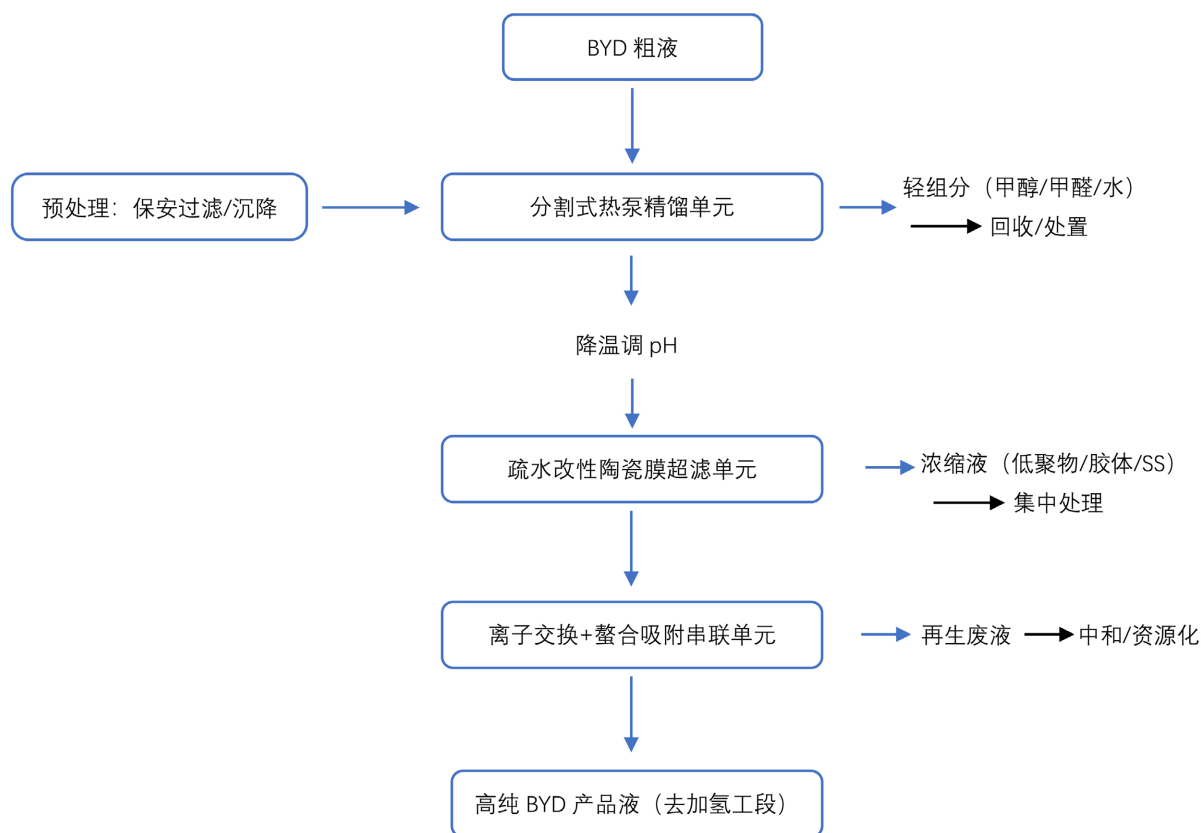


Figure 3. Schematic diagram of integrated purification process

图 3. 集成工艺流程示意图

多个衔接节点对系统的长周期稳定运行至关重要：首先，精馏出料温度宜控制在 50°C 以下，且 pH 值应维持在弱酸至弱碱范围内，以确保膜组件的安全；其次，必须严格控制膜出口清液的浊度，防止胶体进入后续树脂床造成孔道堵塞；此外，系统还需配备在线清洗装置及废液分质收集处理设施。

相较于单一技术，这种梯级递进模式能够协同应对轻组分、大分子、胶体及离子等多种杂质，显著提升净化深度与产品批间稳定性。同时，后端单元负荷的降低有望延长膜与树脂的使用寿命，并增强系统对上游来料波动的适应性。

然而，要实现该集成工艺的工业化平稳运行，仍需克服以下关键挑战：一是探明长期运行条件下膜污染的规律和控制手段；二是建立多单元串联的可靠自动协调控制策略；三是开展完整的技术经济分析以验证工艺放大后的经济效益；四是完善精馏釜残、再生废液和膜清洗废液这些高浓度废水的处理和资源化回收路径。针对上述问题，未来需要从抗污染膜材料开发、全流程智能控制策略和高效清洗方案几个方向上去做扎实的工作。

5. 工业实践与核心挑战

生产现场遇到的实际问题，通常比实验室预先估计的要复杂得多。根据装置长周期运行的反馈，有几类实际困难在已发表的文献中讨论较少，但它们对装置能否实现“安稳长满优”运行，影响却非常大。

1) **设备腐蚀与材质选型。**BYD 粗液里含有微量的酸性组分,在操作温度下对接触的设备材质有一定的腐蚀倾向。现场运行反馈表明,精馏塔内件、换热器及部分物料管线已出现局部腐蚀现象,这对装置的长周期安全运行构成了严重威胁。离子交换树脂再生排出的酸碱废液,同样会对再生系统、管路和阀门造成腐蚀。工程上需要根据各个部位接触介质的具体特性,有针对性地选用合适的不锈钢牌号或者内衬防护方案。但到目前为止,行业内还没有形成一套针对 BYD 体系的选材规范,系统的腐蚀数据也基本空缺。

2) **长周期运行稳定性。**各类净化技术在短期测试中通常能表现出良好的性能数据,但在长达数百乃至上千小时的连续运转后,其性能衰减的速率与规律却存在显著差异。精馏塔盘和填料结垢、换热器传热效率下降、膜通量衰减以及树脂官能团流失与颗粒溶胀变形等,这些都是实际存在但很少被定量追踪记录的现象,但恰恰是决定装置检修频率与运行成本的核心要素。对 BYD 这个具体体系而言,目前还没有一套比较成熟的方法可以用来预判长期运行中性能变化的走势。

3) **过程控制与原料波动适应性。**BYD 粗液的杂质组成和含量并不是一个固定值。上游催化剂从新鲜到失活的过程、原料批次的品质波动以及操作条件的日常变化,都会反映到粗液的杂质谱上。来料条件一旦改变,净化单元能否继续稳定地产出满足加氢要求的料液,对控制方案是一个切实的考验。特别是在多单元串联的集成流程中,上一级的出料组成波动会直接传递到下一级,这就对在线分析仪表的准确性和调节回路的响应速度提出了更高的要求。

4) **副产物处置与资源化利用。**净化过程不可避免地会产生一系列副产物,包括精馏釜残、树脂再生废液及膜化学清洗废液等。这些副产物的处理费用与环保合规成本在整套工艺的经济性中占据了显著比重。因此,现场运行需在保障 BYD 净化深度的前提下,尽可能削减废水排放量,并提取废液中的有效组分以提高资源化利用率。尽管这一平衡在实际操作中极具挑战,但在多数研究文献中却常被简略处理。

上述问题既牵涉到腐蚀机理、结垢动力学、膜污染微观机制和过程动态建模这些偏基础的研究,也需要企业与高校、科研院所联合进行工程化验证。两头发力,BYD 净化技术才有可能向更稳定、更经济、更绿色的方向前进。

6. 结论与展望

6.1. 结论

本文围绕 BYD 净化的行业需求,对精馏、离子交换、吸附和膜分离四类核心净化技术的研究进展和工业应用现状做了系统梳理,分析了各项技术的作用机制、长处和瓶颈,并结合南京工业大学膜科学技术研究所在相关方向的积累,探讨了膜分离在该体系中的应用潜力和推进路径,同时归纳了多技术集成工艺的发展走向。主要结论包括:

1) 从当前工业实践来看,精馏仍是 BYD 净化的主要手段。其优势在于工艺成熟、运行稳定且能够实现长周期连续作业;然而,其固有的局限性在于分离效果完全取决于组分间的相对挥发度。对于与 BYD 挥发度相近或沸点更高的非挥发性杂质,仅依靠精馏技术难以实现有效分离。

2) 离子交换和吸附在去除离子杂质上各有所长。离子交换技术处理效率较高,能够同步脱除阴阳离子;吸附技术则擅长将铜离子等催化毒物降至痕量水平。目前,这两种技术均已具备成熟的工业化应用基础,未来的主要优化空间在于树脂再生效率怎么提高、装置连续运行的可靠性怎么保证。

3) 凭借分离精度高、产品收率高以及常温操作等显著优势,膜分离技术在 BYD 净化领域正受到日益广泛的关注。南京工业大学膜科学技术研究所在陶瓷膜疏水改性、膜污染机制和清洗工艺上的长期工作,为解决膜污染这个核心瓶颈提供了比较扎实的基础支撑,让膜技术在 BYD 体系中真正走向规模化变

得更有现实可能。

4) BYD 粗品中杂质种类多、性质差异大, 单一净化技术难以实现全面脱除, 多技术集成已成为必然选择。将精馏、膜分离、离子交换与吸附技术按照“轻组分脱除 - 大分子截留 - 离子深度净化”的逻辑串起来, 能够在净化深度和运行经济性之间找到一个相对更优的平衡点。这一判断已经逐步成为行业内的普遍共识。

6.2. 展望

随着 BDO 产业链整体向高端化、绿色化和低能耗方向转型升级, 对 BYD 原料纯度的要求也会越来越高。BYD 净化技术的演进方向, 大体可以概括为“高效深度提纯、低能耗绿色化、全流程集成化”三个关键词。几个核心的研究方向包括:

1) 精馏技术的后续改进, 预计仍将聚焦于过程强化与节能降耗。通过开发高效内构件、优化热耦合与热泵精馏方案, 乃至探索反应精馏一体化技术, 有望进一步提升精馏的能效与分离效率, 更好地担当预提纯的角色。

2) 离子交换和吸附技术能走多远, 很大程度上取决于新材料的研发。行业亟需选择性更高、吸附容量更大、机械强度更好、不容易被污染的树脂品种; 同时, 再生工艺应向在线化与废液资源化方向演进, 以从根本上解决频繁停机再生及废液处理两大现场难题。

3) 膜分离要在 BYD 净化领域真正扎下根, 核心在于开发出抗污染、长寿命的专用膜。这不仅要求深入阐明膜污染机理, 还需将进料预处理、操作参数控制及清洗方案进行系统性统筹优化。只有当膜的使用寿命和全生命周期运行成本都能被工业界所接受, 膜技术才可能从示范应用走向大面积推广。

4) 从全流程的角度看, 今后更有价值的工作不是将几种技术简单地堆在一起, 而是根据特定原料的杂质构成和净化目标, 用过程系统工程的方法进行模拟和全局优化, 设计出适配的梯级净化方案。只有这样, 才能推动整条 BYD-BDO 产业链在纯度、能耗和环保三个维度上实现整体升级。

参考文献

- [1] Yang, G., Xu, Y., Su, X., Xie, Y., Yang, C., Dong, Z., et al. (2014) MCM-41 Supported CuO/Bi₂O₃ Nanoparticles as Potential Catalyst for 1,4-Butynediol Synthesis. *Ceramics International*, **40**, 3969-3973. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.044>
- [2] 柳赛锋, 彭文才, 代斌. 不同介孔载体负载 Cu 催化合成 1,4-丁炔二醇[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2018, 36(3): 358-362.
- [3] 陈可祥, 林柯静, 郑体彦, 等. 硅藻土铜铈基催化剂炔醛化反应合成 1,4-丁炔二醇的研究[J]. 现代化工, 2021, 41(3): 130-133, 139.
- [4] 李浩东, 孟令臣, 刘博帆, 等. 淤浆床合成 1,4-丁炔二醇铜铈催化剂研究进展[J]. 当代化工, 2024, 53(11): 2751-2754.
- [5] 张志军, 张志超. 1,4-丁炔二醇连续反应分离装置及分离系统[P]. 中国专利, CN119656993A. 2025-03-21.
- [6] R·E·洛伦茨, R·平科斯, M·施塔因尼格, 等. 从 1,4-丁炔二醇中分离聚合副产物的方法[P]. 中国专利, CN200680032017.9. 2012-08-15.
- [7] 李纲, 季彦竹, 周代红, 等. 一种 1,4-丁炔二醇去离子化系统[P]. 中国专利, CN202222995725.1. 2023-05-02.
- [8] 肖逸文, 李明鸿, 张力丹, 等. 1,4-丁炔二醇的分割式热泵精馏工艺模拟[J]. 广东化工, 2023, 50(13): 107-110.
- [9] 梁帆, 刘士温, 赵雷, 等. 一种炔醇的净化处理方法[P]. 中国专利, CN117323820A. 2024-01-02.
- [10] 胡必田, 徐高扬. 有机杂质对丁炔二醇氧化反应的影响[J]. 淮海工学院学报, 1998(4): 35-37.
- [11] 王娟芸, 蒋毅, 谢建川, 等. 孔雀石催化合成 1,4-丁炔二醇的研究[J]. 合成化学, 2010(z1): 26-29.
- [12] 高玉明, 田恒水, 朱云峰. CuO-Bi₂O₃ 粉体催化合成 1,4-丁炔二醇的研究[J]. 广东化工, 2008, 35(9): 53-55.
- [13] 孙继光. 1,4-丁炔二醇合成催化剂的使用和维护[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(5): 54-57.

- [14] Meng, L., Li, H., Liu, B., Duan, R. and Yuan, S. (2025) Hierarchical Malachite Microsphere Catalyst in the Ethynylation of Formaldehyde for 1,4-Butynediol Synthesis. *ACS Omega*, **10**, 12054-12061. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10079>
- [15] Sun, W., Cui, L. and Zhou, D. (2024) Synergy of a CuO/C₃N₄ Interface and CuO Nanoparticles in the Ethynylation of Formaldehyde for 1,4-Butynediol Synthesis. *Dalton Transactions*, **53**, 8893-8897. <https://doi.org/10.1039/d4dt00729h>
- [16] 丁陶, 谢文昊, 王乃良, 等. 炔醛法合成1,4-丁炔二醇中催化反应网络的分析与调控[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2024, 45(1): 36-43.
- [17] Cheng, S., Lei, Q., Deng, C., Lei, W. and Chen, H. (2024) Water Assisted Formaldehyde-Containing Chemicals Refining with Easily Separable Methanol over Cu/ZNO/Al₂O₃ Catalyst. *Separation and Purification Technology*, **334**, Article ID: 126027. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126027>
- [18] Sun, F. and Wang, G. (2019) Investigation of an Accidental Explosion Caused by Reaction Runaway of a Mixture Containing Copper Acetylide and Butynediol. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **62**, Article ID: 103967. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.103967>
- [19] Díaz, M., Epelde, E., Valecillos, J., Izaddoust, S., Aguayo, A.T. and Bilbao, J. (2021) Coke Deactivation and Regeneration of HZSM-5 Zeolite Catalysts in the Oligomerization of 1-butene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **291**, Article ID: 120076. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120076>
- [20] 陈学青, 孙乃良, 李蓓, 等. 一种从1,4-丁炔二醇溶液中脱除甲醛的工艺[P]. 中国专利, CN202310064824.4. 2024-03-08.
- [21] 刘绍波, 崔燕军, 唐建远, 等. 一种1,4-丁炔二醇的精制脱盐方法及精制脱盐装置[P]. 中国专利, CN202411081335.0. 2024-11-19.
- [22] 邵琳, 杨伟, 刘新波, 等. 一种1,4-丁炔二醇提纯系统[P]. 中国专利, CN201720752144.1. 2018-01-05.
- [23] 孙继光, 王鹏飞. 一种改进的1,4-丁炔二醇气提换热装置[P]. 中国专利, CN201120350745.2. 2012-01-04.
- [24] Kiss, A.A. and Smith, R. (2020) Rethinking Energy Use in Distillation Processes for a More Sustainable Chemical Industry. *Energy*, **203**, Article ID: 117788. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117788>
- [25] 吴道斌, 刘小飞. 一种1,4-丁炔二醇溶液回收提纯装置[P]. 中国专利, CN202322549117.2. 2024-05-28.
- [26] 刘伟刚. 脱离子技术在1,4-丁炔二醇净化中的运用[J]. 维纶通讯, 2014, 34(4): 32-35.
- [27] 郭为磊, 胡金明, 王立坡, 等. 一种1,4-丁炔二醇脱离子树脂净化剂及其制备方法[P]. 中国专利, CN202010001346.9. 2022-08-30.
- [28] 宋锋. 陶瓷膜净化1,4-丁炔二醇过程研究[J]. 辽宁化工, 2024, 53(1): 45-48, 53.
- [29] 张志军, 张志超. 一种1,4-丁炔二醇膜分离采出和废催化剂处理装置及其方法[P]. 中国专利, CN120695516A. 2025-09-26.
- [30] 李秀秀. Al₂O₃和SiC微滤膜的疏水改性及其油固分离性能研究[J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2737-2747.
- [31] 李文. 陶瓷膜超滤净化石灰法制糖清汁[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 252-258.
- [32] 杨刚, 孙朋飞, 徐徐, 等. 一种1,4-丁炔二醇的净化装置[P]. 中国专利, CN202122943319.6. 2022-04-05.
- [33] Zhu, X., Gao, Q., Lou, M., Bai, Y., Xu, X., Li, F., *et al.* (2024) Go-Based Membranes with Enhanced Stability and Permeability by Implanting Etched-MXene Nanosheets: The Role of Binding Energy in Stabilizing 2D Membranes. *Journal of Membrane Science*, **707**, Article ID: 122983. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122983>
- [34] Zhao, B., Liu, H., Hao, Y., Zhao, M. and Zhou, K. (2025) Emerging Selective Ion Transport via 2D Confined Space for the Innovations in Separation and Energy Technologies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, 55751-55780. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5c12748>
- [35] 李素林, 张治国, 顾爱荣, 等. 一种1,4-丁炔二醇预处理用的树脂吸附设备[P]. 中国专利, CN202222474051.0. 2022-12-27.
- [36] 丁保玉. 一种1,4-丁炔二醇纯化除铜装置[P]. 中国专利, CN202221044809.0. 2024-01-16.
- [37] Wahed, S.A., Hassan, A. and Das, N. (2025) Gold Recovery from Acidic Wastewater Using Ionic Viologen Organic and Metal-Organic Framework Composites. *Materials Advances*, **6**, 4513-4521. <https://doi.org/10.1039/d5ma00306g>
- [38] Mohan, B., Asif, M.B., Gupta, R.K., Pombeiro, A.J.L., Yavuz, C.T. and Ren, P. (2025) Engineered Covalent Organic Frameworks (COFs) for Adsorption-Based Metal Separation Technologies: A Critical Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **342**, Article ID: 103507. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2025.103507>
- [39] 李纲, 丁陶, 杨刚, 等. 一种新型1,4-丁炔二醇净化处理方法[P]. 中国专利, CN115819187A. 2023-03-21.