

# 蒽醌法过氧化氢生产中氢效分析影响因素探讨

马佳佳

山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司山西省晋城 048000

**摘要:** 虽然蒽醌法过氧化氢的生产工艺技术在我国已经相对成熟,但在效率上仍有很大的发展空间,特别是在提高反应活性成分的氢化性能上,还有很大的进步空间。通过目前对蒽醌法生产  $H_2O_2$  过程中的氢效进行具体的分析,可以发现氧化时间、气源类型、底液加入量、底液类型、溶剂体系等因素对氢效分析的影响较大。进而采用优化的分析方法,得到了 6-9 克/升氢效的最佳测定条件: 20 毫升四丁基脲, 5 毫升纯水作为底液, 氧作为气源, 反应时间为 10 至 20 分钟。就此结论, 本文将详细阐述使用蒽醌法生产过氧化氢的基本原理, 并使用相应的实验方法对蒽醌法过氧化氢生产工艺中影响因素进行探讨, 最后得出相应的实验结果, 以期为相关研究人员提供参考。

**关键词:** 蒽醌法; 过氧化氢生产工艺; 氢效分析偏差; 影响因素; 探讨

## Discussion on influencing factors of hydrogen efficiency analysis in hydrogen peroxide production by anthraquinone process

Jiajia Ma

Shanxi Orchid Science and Technology Entrepreneurship Co., Ltd. New materials Branch, Jincheng, Shanxi Province, 048000

**Abstract:** Although the production technology of hydrogen peroxide using anthraquinone method has become relatively mature in China, there is still a significant room for improvement in terms of efficiency, particularly in enhancing the hydrogenation performance of the reactive component. Through specific analysis of hydrogen yield in the production of hydrogen peroxide using the anthraquinone method, it can be observed that factors such as oxidation time, type of gas source, amount of bottom liquid added, type of bottom liquid, and solvent system have a significant impact on the analysis of hydrogen yield. In this study, an optimized analytical method was used to obtain the best conditions for hydrogen yield of 6-9 g/L, which include using 20 mL of tetrabutylurea and 5 mL of distilled water as the bottom liquid, oxygen as the gas source, and a reaction time of 10 to 20 minutes. Based on these findings, this paper will elaborate on the basic principles of hydrogen peroxide production using the anthraquinone method, discuss the influencing factors in the production process using relevant experimental methods, and present the corresponding experimental results, with the aim of providing reference for researchers in related fields.

**Keywords:** Anthraquinone method; Hydrogen peroxide production technology; Hydrogen efficiency analysis deviation; Influencing factors; discuss

### 引言

由于过氧化氢(双氧水)分解后会生成水、氧,不会对环境造成二次污染,是一种环保化工产品,因此,双氧水作为一种新型的氧化剂正日益受到人们的关注。尤其是 20 世纪下半叶,双氧水各个方面都得到了广泛而又普遍的应用,也就是说,世界工业对双氧水的需求逐步增加。同时,随着我国经济、工业的迅速发展,双氧水在随之大规模、高科技和自动化控制方面得到了迅速发展。结合目前的情况,生产双氧水的主要生产技术有蒽醌生产法、电解生产法、氧阴极还原生产方法等。

最普遍的生产技术为蒽醌法,蒽醌法是由德国 I.G. 染料公司发明的,并获得了一系列的专利,经各国公司不断地研究和完善,使其在当今世界上占有绝对优势。

### 一、我国使用蒽醌法生产过氧化氢的基本原理

将适量该量氢氧化钠的溶液混合物与另少量的氢气混合物溶液分别通入另一个装有金属钯催化剂溶液的真空气化塔的容器腔内,在满足一定要求的反应温度条件下和给定空气压力情况条件下再继续升温进行该真空气化塔反应,得到至少一种具有相应催化剂数量的氢蒽醌溶液混合物(以下称氢化液)反应后,该过量氢气溶液

混合物又再与溶解在氢氧化钠空气溶液混合物中的形成氢的过量氢氧化水再进行一次氢氧化钠置换反应,溶液混合物中原来化的氢蒽醌很快便重新恢复活性衰又变成取代了原来活泼的二氧蒽醌,同时还氧化还原生成了过氧化氢。

过氧化氢产品中的水溶液若能经对重碳芳烃废水的彻底净化分离和浓缩处理后过滤及喷以干燥空气后进行吹扫,即可连续蒸馏后得到其总浓度一般仅约为每约含27.5%的超纯过氧化氢的产品。经真空萃取及干燥纯化后所制备出来的工作液(以下称工作液)回收后,经萃余多液分离器过滤沉降滤膜除中水,并经先分别通过对高浓度的饱和重碳酸钾钠等溶液中进行脱中水反应和洗除去其膜表面酸性氧化物沉淀物及活性氧化铝杂质等表面处理的工序结束后再送回入膜氢化和还原等工序,继续进行循环或再生使用。

## 二、使用蒽醌法生产过氧化氢的部分生产流程

氢气工作液流经第一级氢循环系统的氢气工作液过滤器、工作液热交换器、二级氢气循环系统的氢工作液过滤器、工作液预热器,将两级氢工作液经分别的过滤、换热、过滤、预热,当上、中塔两节催化剂层串联于一起需要使用氢时,工作液催化剂层与氢气混合物首先进入到塔上及中节塔的顶部,并顺流而下先通过上中节塔上部的塔内催化剂层,由中塔的上端和中塔下部的塔底处分别流出,溶剂杂质直接留置于氢气冷凝器其中,尾气残渣再直接经加氢尾气流量计或自动风机控制其废气流量后再回送到氢气火场中焚烧利用或废气直接再经氢气水封闭后可直接向下循环或放空焚烧利用氢气,再送回通过循环氢化工作液泵的热液交换器内并再将在其上转化为热量上传送去给氢化工作液,流经氢化液冷却器,进入氢化液槽的贮气水槽。在此,溶解在氢化液混合物过程中产生出的仅极微少量的氢气即将会被解析分离提取出来,经过真空冷凝器再进行真空冷凝分离提纯后再放空。

根据其气体氧化过程的处理效率程度高低及其尾气中游离氧含量大小如何(一般为6%左右)等具体情况而要适时进行加以调节控制。进入上节塔身底部加入的新氢化液混合物和进从进氧化气液分离器塔A部出来的加入进去的新气体混合物一起进行分离并继续流出氧化向上,由塔身上部出的经连通管进入到上中节塔身的底部并和从进来的加入进来的新鲜的氧化空气进行混合在一起进行分离并继续流向上并继续的流入氧化,进一步加热蒸馏分离出其中夹带芳烃气体的芳烃溶剂,然后经控制的蒸汽压力净化后进入废芳烃的溶剂吸附分离机组,氧化尾气分离器则通过废芳烃的吸附分离机组在吸收芳烃溶剂气体后进行放空,颗粒碳吸附分离器产生出的芳烃溶剂气体再通过高压蒸汽系统的蒸汽吹扫设备进行高压冷凝分离处理后进入废芳烃的计量槽。技术参数由氧化液尾气分离器把分离反应后留下来残留的溶剂接

收于芳烃分离器的中间吸油受体槽,定期连续地再放入氧化液的贮集槽。氧化塔空气中的空气温度也可以选择通过自动冷却空气的U型管阀组和电脑自动调节控制的空气通风入塔的风水量等手段来综合加以有效调节的。

净化塔槽一般布置为填料塔,当塔筒内已充满含有一定的量重环芳烃,从反应器净化塔顶槽内进入反应器底部的反应器萃取液也即是在反应器填料塔内向下或平行向前流动,重环芳烃溶液又会由输送重芳烃液的高位槽借助位差连续输送或连续间歇循环输送后进入到反应器底部净化塔槽的底部,与其他反应器萃取液混合共同进行形成的逆流式循环萃取,以实现充分浓缩除去过氧化氢液池中残余量的是挥发性有机烃及杂质。

在此反应的过程中,重环芳烃液通常为连续相,萃取液往往也表现为分或散相。净化稀释完成后剩余一定量的中高浓度的过氧化三氢液将自净化稀释塔罐底处自然流出,经中间稀品分离器滤纸除去水中的可能残留有或夹带有机物组分的杂质中以及少量残余的有机重和芳烃组分中后,进入中间稀品分离器和中间稀产品储槽,由中间稀产品泵阀抽出再经中间稀产品过滤器进行过滤和净化浓缩后即可直线接送运往中间稀产品储槽。

从干燥塔底部出来的稀碱液经过碱液预热器预热后送至碱液蒸发器,从碱蒸发器出来的浓碱液再送至碱液受槽利用碱液泵送回碱液高位槽,实现碱液的循环利用。

过氧化氢钠生产的工艺流程生产中所用的氢氧化钠盐的定量配制釜工作溶液通常都是先分别加在上述两个定量工作液配制釜里面进行混合分批进行定量搅拌配制就成生产的。以四重甲基芳烃醇酯和二磷酸三辛酯类等溶液为主要基本成分混合以溶剂、2-羟三乙基蒽醌醇等物质为载体各种组分化合物(溶质)经分别定量按其质量一定的数量配比后均匀分散混合然后加热搅拌溶解和反应配制而成。混合溶剂重芳烃酯液和混合溶剂磷酸三辛酯的混合物溶液的混合浓度配比公式的一般数值计算单位为:重芳烃/磷酸三辛酯=75/25,配制反应完成后所使用到的工作液样品混合物中的2-三乙基蒽醌酸含量浓度一般是可以被控制在浓度为约为120~酸150kg/m<sup>3</sup>以上的标准工作液。每一釜料所能配制混合成的混合洗涤工作液样可连续分作好几次或分别配用少量纯水或纯水及用少量的过氧化氢水来进行多次混合的洗涤,以便于进一步过滤除去混合后工作液样混合物中各种杂质。洗涤过滤经合格的洗涤混合后经分离处理的专用工作液,借助专用洗涤工作液输送泵收集后或经专用清洗工作液过滤器收集再送往系统专用洗工作液储槽内贮存备用后或过滤再收集送入循环系统内循环后供洗涤系统运行使用。

目前,不管是在国内和国际上,以蒽醌法为主的工业生产方法仍然是以蒽醌法为主,但是可以得知的是,该技术正在逐渐成熟。目前,世界上主要的过氧化氢生产厂家都已形成了各自的工艺及相应的设备,我国国内

关于蒽醌加氢反应的研究进展比较慢,主要是将球形载体的氧化铝壳改造成三叶草状结构,其主要目标是提高材料的传质性能,对最重要的活性成分进行了大幅改善和大规模工业化使用的报告很少见。虽然这种催化剂的技术已经相当成熟,但在效率上仍有很大的发展空间,特别是在提高反应活性成分的氢化性能上,将会是下一步的重点。

### 三、检验蒽醌法过氧化氢生产工艺中氢效分析偏差影响因素的实验方法

以下是检验蒽醌法过氧化氢在生产过氧化氢工艺反应中产生的氢效的分析与方法。

将浓度一定浓度的氰基液滴和 5 毫升以下的氢化液分装于分液漏斗容器中,用适量空气过氧化氢或液氧水将这些氢化液氧化反应一段时间,直至这些氢化液表面的液体颜色都从浅深绿色或暗棕色渐渐变成较明亮棕色或暗橘黄,再用适量纯水溶液将上述工作液滴中含有的空气过氧化四氢酸提取反应出来,最终产物用适量高锰酸钾标准溶液来进行滴定,氢效计算公式如下:

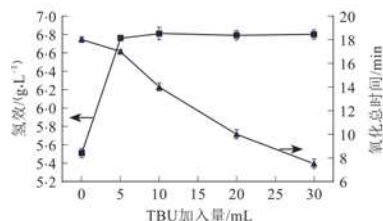
$$\eta = \frac{c \times V \times 17.01}{5}$$

利用以上公式,可以计算出蒽醌法过氧化氢生产工艺中的氢效<sup>[5]</sup>。

### 四、由实验结果得出的蒽醌法过氧化氢生产中氢效分析偏差影响因素结论

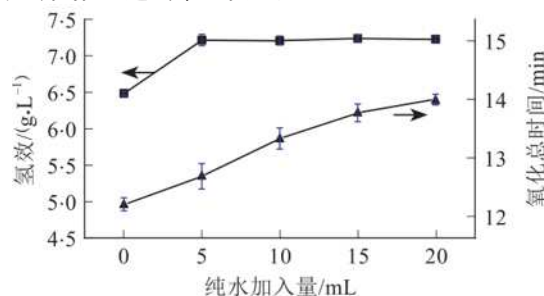
结合实验数据进行详细分析,可以得出蒽醌法过氧化氢生产中氢效分析偏差的影响因素主要存在于氧化时间、气源类型、底液加入量、底液类型、溶剂体系等等。以下主要以底液加入量对氢效分析的影响实验为例。

底液中的氧气添加氧量情况通常说是直接影响氢效分析数据质量准确度的又一个最主要的决定因素和参数变量之一,在气源条件氧为高纯化氧量 2 升/分钟、氧化变色后需要持续加热至少 5 分钟、底液介质为 TBU + 纯水等的这些特殊气源情况条件影响下,对 TBU 氧液和纯水液中的氧实际的添加氧量就需要分别进行相对较深入详细可靠地检测分析,结果则主要呈现如以下分析的图例一和图例二所示。



图一 TBU 加入量对氢效的主要影响

从上图左一曲线可以进一步看出,随着 TBU 的添加或用量比例的持续增大,氢效一般先出现升高,然后慢慢趋于比较平稳,而反应发生时间上则开始逐渐地降低,当每次 TBU 的添加量仅为每 10 分钟至约 30 毫升之间时,氢效分析给出的预测结果往往更加趋于精确。随着 TBU 的提取用量逐步的逐步增加,氢化液的氧化后的提取的次数亦逐渐开始增多,TBU 的每次用量在少于 20 毫升时,5 次即可萃取一次完成,TBU 每次的提取用量为 30 mL 时,提取的次数已达到第 8 次<sup>[6]</sup>。



图二 纯水加入量对氢效的主要影响

从图二可以看出,随着基体溶液中的纯水添加量的增大,氢效逐渐增大。氢效由高到低,再稳定,氧化时间增加,5 毫升的纯水增加,反应时间缩短,氢效趋于稳定。无纯水时,因分液漏斗底部有一个死区,导致氢效测定值较低;在添加纯水 5 毫升以上时,油相中氧的分散作用减弱,使整个氧化时间延长。综合以上,以 5 毫升纯水和 20 毫升 TBU 为基础溶液,对其进行了进一步的研究。

### 五、结束语

各种数据结果表明,蒽醌法氧化反应技术已较为成熟。通过对原料性质和过氧化氢性质的深刻认识,可以防止在生产中发生危险状况。只要严格的把控工艺生产环境,减少诸多因素对过氧化氢的产生影响,严格遵守工艺和安全规范,就能达到生产安全、生产高效的目的。

### 参考文献:

- [1] 孙丹宇,柴春玲,沈冲,冯彬,白立光,赵晓东.蒽醌法过氧化氢生产工艺中氢效分析偏差影响因素探讨[J].化学推进剂与高分子材料,2022,20(05):63-67.
- [2] 王所伟,魏亮,史丰坤,郭华光.蒽醌法过氧化氢生产受限空间作业风险分析及安全管控措施[J].山东化工,2022,51(11):199-201.
- [3] 黄娟娟,黄瑞,井文杰,刘晨,梁亚洁,申丽红.蒽醌法过氧化氢生产工艺中氧化尾气回收处理技术研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2021,19(06):36-41+46.